Über die

Electrolyse von Acetaten verschiedener Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität Giessen

vorgelegt von

Eugen Bauer

aus Isny.

Giessen 1897.

Grossh. Hof- und Universitäts-Druckerei Curt von Münchow.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0083

Vorbemerkung.

Die in dieser Arbeit bei den Citaten gebrauchten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'academie des sciences.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
Soc. = Journal of the chemical society.
Z. Elch. = Zeitschrift für Electrochemie.

Geschichtliches.

Im Jahre 1849 fand Kolbe[1]), dass bei der Electrolyse einer concentrierten Lösung von Kaliumacetat einerseits Wasserstoff, andererseits, — neben verhältnismässig geringen Mengen von Sauerstoff, Methyloxyd und Methylacetat —, hauptsächlich Äthan und Kohlensäure entstehen. Despretz[2]) beobachtete 1858, dass Blei-, Antimon- und Mangansalze bei der Electrolyse die Metalle an der Kathode, gleichzeitig Oxyde an der Anode abscheiden; dass z. B. bei der Electrolyse einer Mischung von essigsaurem Blei und essigsaurem Cadmium an der Anode eine schwarze Substanz abgeschieden wird, die D. für eine höhere Oxydationsstufe des Bleis hält. Bourgoin[3]) electrolysierte 1867 u. a. auch Kaliumacetat und erhielt je nach den Versuchsbedingungen an der Anode Kohlensäure und Kohlenoxyd oder reinen Sauerstoff oder Äthan, Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd.

1871 veröffentlichte Kolbe zusammen mit Th. Kempf[4]), dass bei Anwendung von zwei gesonderten Zellen durch Electrolyse einer gesättigten Kaliumacetatlösung an der Anode (neben Kohlensäure und Äthan) essigsaures, ameisensaures und kohlensaures Methyloxyd, sowie Äthylen erhalten wurde.

---

[1]) A. 69. S. 279 ff.
[2]) C. r. 45. S. 449.
[3]) A. ch. [4] 14. S. 157; C. r. 65. S. 892 u. 67. S. 94.
[4]) J. pr. [2] 4. S. 46.

Smith[1]) berichtet 1880 über die Electrolyse von Uranylacetat u. a. In neuester Zeit beschäftigte sich Jahn[2]) mit der Untersuchung der Electrolysenprodukte des Natriumacetats; Murray[3]) studierte das electrolytische Verhalten des Kaliumacetats unter verschiedenen Bedingungen, und zur Zeit, als wir schon mit dieser Arbeit beschäftigt waren, veröffentlichte Löb[4]) eine Notiz, wonach bei der Electrolyse von Bleiacetat an der Anode kein Gas entsteht.

Auf einige der citierten Arbeiten wird am gegebenen Orte noch etwas näher einzugehen sein.

Theorie und Allgemeines.

Bei der Electrolyse eines Metallacetats tritt in erster Linie Zerfall ein in die Jonen $\overset{+}{Me}$ und $\overset{-}{CH_3COO}$.

Das Anion, das uns in der vorliegenden Arbeit fast ausschliesslich interessiert, verhält sich, wie gezeigt werden wird, verschieden, je nachdem das Metall des Acetates einer höheren Valenz fähig ist oder nicht.

A. Ist das Metall einer höheren Valenz nicht fähig, so erleidet das Anion hauptsächlich folgende Umsetzungen:

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CH_3 \end{matrix}\begin{matrix} COO \\ \\ COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2.$

II. $2\,CH_3COO + H_2O = 2\,CH_3COOH + O.$

III. $2\,CH_3COO = CH_3COOCH_3 + CO_2.$

Reaktion III tritt stets sehr zurück.

Der Zerfall der Anionen erfolgt jedoch nicht allein im Sinne der genannten drei Reaktionen, vielmehr vollziehen

[1]) B. XIII. S. 751.
[2]) Jahn, Grundriss der Electrochemie 1895. S. 292.
[3]) Soc. 1892. S. 10.
[4]) Z. Elch. Bd. 2 (1895/96). S. 495.

sich gleichzeitig Umsetzungen von vermutlich complizierter Natur.

B. Ist das Metall einer höheren Valenz fähig, so erlangt es diese im allgemeinen mit Hilfe des Anions z. B.

$$(CH_3COO)_2\overset{II}{Fe} + CH_3COO = (CH_3COO)_3\overset{III}{Fe}.$$

Dass neben der unter B genannten Reaktion auch die unter A. aufgeführten sich vollziehen können, bleibt natürlich nicht ausgeschlossen.

Würde der Zerfall des Anions ganz im Sinne der Gleichung A. I erfolgen, so würde die Ampere-Minute (A.-M.) 6,96 rund 7 ccm Äthan liefern; und in der Ampere-Stunde (A.-St.) würden 1,6456 (= 44 × 0,0374), rund 1,65 Gramm Kohlensäure gebildet.

Reaktion A. II ergiebt pro A.-M. 3,5 ccm Sauerstoff, dagegen Kohlensäure überhaupt nicht.

Reaktion A. III würde rund 0,825 Gramm Kohlensäure in der A.-St. liefern.

Bei quantitativem Verlauf der Reaktion B findet eine Gasentwicklung überhaupt nicht statt, falls sie nicht durch secundäre Reaktionen bedingt wird.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen folgende:

Von der Zersetzungszelle aus wurden die Gase durch einen mit Kalilauge (1 + 1) gefüllten Geissler'schen Kaliapparat geleitet. — Der Zeitraum von dem Moment an, in welchem deutliche Absorption der Kohlensäure zuerst wahrgenommen werden konnte, bis zum Schluss des Gasdurchleitens überhaupt, in Stunden ausgedrückt, giebt multipliziert mit der Durchschnittsstromstärke dieses Zeitraums den einen Faktor für die Berechnung der theoretischen Ausbeute; als anderer Faktor wurde stets der der Reaktion A. I entsprechende, also 1,65 Gramm zu Grunde gelegt. — Es mag hier ausdrücklich betont sein, dass es nicht nur die Kohlensäure ist, die von der Kalilauge absorbiert wird; etwa ent-

stehende Ester z. B. werden grösstenteils ebenfalls von der Lauge zurückgehalten werden. Da jedoch die Mengen der gebildeten Ester gegen diejenige der Kohlensäure sehr gering sind, ist der Fehler nur unbedeutend.

Nachdem das Gasgemenge die Kalilauge, eventuell noch andere Absorptionsmittel passiert hatte, und nachdem man sicher sein konnte, bis zur Kalilauge alle Luft durch die Gase verdrängt zu haben, wurde das entweichende Gas in einer Stickstoffbürette über Wasser aufgefangen, von da in eine Hempel'sche Bürette übergefüllt und nach etwa 2 Minuten das Volumen abgelesen. In der Regel wurde eine ganze Reihe von Messungen vorgenommen, ohne dass der Strom unterbrochen worden wäre.

Erst wenn man absolut sicher sein konnte, alle Luft aus dem gesammten Apparat vertrieben zu haben, wurde das Gas von der Hempel'schen Bürette aus in eine Sauerstoffabsorptionspipette (Kupferspiralen in Ammoniak-Ammoniumcarbonat-Lösung) gebracht und nach dem Zurücknehmen wieder gemessen.

Die theoretische Äthanausbeute berechnet sich nach Gleichung A. I. Als praktische Äthanausbeute wurde das gesammte in der Bürette aufgefangene Gas in Rechnung gezogen, sofern der Sauerstoffgehalt desselben ein nur geringer war: wenn nämlich auch bei der 9. oder 10. Messung einer Reihe z. B. 1% Sauerstoff im Gase gefunden wurde, so liess dieser Befund doch keinen sicheren Schluss zu auf den Sauerstoffgehalt des in den vorhergehenden Messungen aufgefangenen Gases, da die Sauerstoffbildung im allgemeinen mit wachsender Verdünnung zunimmt. Die Gegenwart von Äthan wurde durch die Brennbarkeit des Gases nachgewiesen.

Wurde eine gefundene Gasmenge als Sauerstoff berechnet, so wurde der Rechnung stets die Reaktion A. II zu Grunde gelegt. Es leuchtet ein, dass ein und dasselbe Gasvolum, als Sauerstoff berechnet, das Doppelte an Pro-

zenten der theoretischen Ausbeute ergiebt, als wenn man es als Äthan berechnet.

Die Messung der Stromstärke geschah, soweit es sich in der Hauptsache um Ströme über 1 A. handelte, mittels eines bis 3 A zeigenden und von 0,5 an in $^1/_{10}$ A. geteilten technischen Amperemeters; sofern die Stromstärke grösstenteils unter 1 A. blieb, wurde ein bis 1 A. zeigendes und von 0,2 an in $^1/_{20}$ A. geteiltes Amperemeter verwendet. Ersteres Instrument gestattete noch $^1/_{50}$, letzteres $^1/_{100}$ A. mit ziemlicher Genauigkeit zu schätzen. — Beide Strommesser wurden mittels des Knallgasvoltameters von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ A geprüft; die Korrectur für die zweiten Decimalen wurde durch Interpolation gefunden.

Es mag hier erwähnt sein, dass die Stromstärke oft während selbst kurzdauernder Versuche nicht unbedeutend auf und ab schwankte: in der Regel wohl eine Folge der bei der lebhaften Gasentwicklung wechselnden Electrodenoberflächen. In diesen Fällen wurde die Durchschnittsstromstärke genommen.

Als Stromquelle dienten Accumulatoren. Die bei den einzelnen Versuchen angegebene Spannung ist die Spannung der Stromquelle, d. h. = der Zahl der hinter einander geschalteten Zellen bezw. Zellgruppen multipliziert mit 2.

Ein Regulier-Widerstand kam im allgemeinen nicht zur Anwendung.

Die Arbeit hat, wie schon oben erwähnt wurde, ergeben, dass man die Metallacetate nach ihrem Verhalten bei der Electrolyse zunächst in zwei Hauptgruppen teilen kann: in solche, deren Metalle ihre Valenz beibehalten und solche, deren Metalle eine höhere Valenz annehmen. Diese zweite Hauptgruppe zerfällt wieder in zwei Untergruppen, je nachdem die erlangte höhere Wertigkeit verhältnismässig beständig ist oder aber ziemlich leicht wieder verloren geht.

Der spezielle Teil wird sich mit den Acetaten folgender Metalle als Repräsentanten der drei Gruppen beschäftigen:

A. Metalle constanter Valenz.

Gruppe I.

Natrium. Magnesium.
Kalium. Calcium. Aluminium.
Ammonium. Zink.

B. Metalle wechselnder Valenz.

a. Die erlangte höhere Valenz wird beibehalten:

Gruppe II.

Silber. Blei. Chrom. Eisen.

b. Die erlangte höhere Valenz geht teilweise wieder verloren:

Gruppe III.

Cobalt. Nickel. Mangan.

Aus äusseren Gründen und zugleich dem wirklichen Gang der Arbeiten entsprechend mag das Zinkacetat vorangestellt sein.

Specieller Teil.

Gruppe I.

Acetate von Metallen constanter Valenz.

I. Electrolyse bei Eiswasserkühlung.

Zink-Acetat.

a. Zinkacetat für sich.

Elbs[1]) hatte in einer Arbeit über die Electrolyse der Trichloressigsäure gelegentlich kurz erwähnt, dass bei der

[1]) Electrolyse des acides gras. Arch. 28 (1892). S. 445—448.

Electrolyse von Zinkacetat mit Platin als Anode, Quecksilber als Kathode 92—97 % Äthan entstehen. Dieser Versuch sollte zunächst wiederholt werden.

Als Zersetzungszelle diente ein weithalsiges, unten bauchig erweitertes Glas von etwa 100 ccm Inhalt, das durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch zwei Durchbohrungen gingen der Anodendraht bezw. die Zuleitung zur Kathode, durch die Dritte ein Gasableitungsrohr. Das Gefäss stand in Eiswasser.

Obwohl eine mässig concentrierte Zinkacetatlösung sich bei Zusatz von Schwefelwasserstoff und von Schwefelammonium als rein erwiesen hatte, bewegten sich die Ausbeuten an Äthan in verschiedenen Versuchen doch nur zwischen 50 und 60 % der Theorie. Schuld daran war ein Gehalt des Salzes an Blei und Eisen, welche beide in dem dunkelbraunen Beschlag, der sich an der Anode gebildet hatte, nachzuweisen waren. — Das Zinkacetat wurde folgendermassen gereinigt: Die heiss gesättigte Lösung wurde im Becherglas bei 100° der Electrolyse unterworfen; als Kathode diente ein Zinkblech, als Anode ein Platinblech. Letzteres wurde in angemessenen Zwischenräumen gereinigt, die Electrolyse so lange fortgesetzt, bis die Anode völlig rein blieb.

Die kalt gesättigte Lösung des so gereinigten Zinkacetats wurde nun im oben beschriebenen Apparat electrolysiert.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche.

Kathode: Quecksilber von 20 qcm Oberfläche.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Bei einer Spannung von 16 V und einer durchschnittlichen Stromstärke von 0,7 A wurden jetzt in mehreren Versuchen erhalten: Äthan 92—94 %. Kohlensäure 94—97 % der Theorie.

In einem Versuch wurden 680 ccm Gas in einer Flasche aufgefangen; 100 ccm dieses Gases enthielten 0,5 ccm Sauerstoff. — Durchleiten der ganzen Gasmenge durch zwei

Waschflaschen, von denen die erste mit sehr verdünntem, die zweite mit gesättigtem Bromwasser gefüllt war, verminderte die Färbungs-Intensität in der ersten Flasche nicht, auch konnte der Geruch von Äthylenbromid nicht wahrgenommen werden: bei der Electrolyse von Zinkacetat entsteht also kein oder höchstens sehr wenig Äthylen.

b. Zinkacetat und Alkaliacetat.

Versuche, durch Zusatz von Natrium- oder Kaliumacetat zu der Zinkacetatlösung mit geringerer Spannung ebenfalls ein wasserstofffreies Äthan zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Anzugeben, wieviel Alkaliacetat dem Zinkacetat höchstens beigemengt sein darf, damit die Reaktion

$$2\,Na + (CH_3COO)_2Zn = 2CH_3COONa + Zn$$

noch quantitativ stattfinde, war sehr schwierig, wenn nicht unmöglich: oft war unmittelbar nach Stromschluss an dem Quecksilber Gasentwicklung zu bemerken, während sie kurze Zeit nachher nicht mehr wahrgenommen werden konnte; oft auch war die Gasentwicklung an der Kathode so schwach, dass sie nur bei Belichtung und scharfer Beobachtung zu sehen war, und niemals trat die Wasserstoffentwicklung plötzlich und scharf ein.

Natrium-Acetat.

Das Salz war rein, nur mit Silbernitrat entstand nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Die wässerige Lösung reagierte alkalisch.

I. Electrolyse mit Anwendung einer Thonzelle.

Die Anodenflüssigkeit befand sich in einer etwa 100 ccm fassenden Thonzelle, welch letzterer innen ein weites Glasrohr aufgegipst war; dabei hatte es sich als praktisch erwiesen, das Glasrohr einige Centimeter in die Zelle hinein-

ragen zu lassen, also eine in der Vertikalrichtung ziemlich lange Gipsschicht zu verwenden; Undichtigkeiten werden auf diese Weise besser vermieden. Das Glasrohr war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch eine Durchbohrung ging der Anodendraht, durch die zweite die Gasableitungsröhre. Die Anode, ein Platinblech oder Platindraht, wurde vor jeder Versuchsreihe ausgeglüht.

Die Kathodenflüssigkeit befand sich in einem Becherglas und umgab die Thonzelle; als Kathode diente ein spiralig gewundener Kupferdraht von 60,3 qcm Oberfläche.

Das Becherglas stand in Eiswasser.

a. Wässerige Lösung.

Verwendet wurde an der Anode wie an der Kathode eine kalt gesättigte wässerige Lösung, die also in 100 Teilen Wasser rund 30 Teile $CH_3COONa + 3\,H_2O$ gelöst enthielt.

Versuch I.

Rein wässerige Lösung.

Anode: Platinblech von 26,4 qcm einseitiger, also 52,8 qcm wirkender Oberfläche. D_A im Durchschnitt rund 3,6 A pro 100 qcm.

Spannung: 8 V.

Anordnung: Zelle. — Kaliapparat. — Waschflasche mit sehr verdünntem Bromwasser. — Auffangbürette.

$t = 17°$. $b = 754{,}0$. e (Spannkraft des Wasserdampfs) $= 14{,}4$.

Da t und b sich während des Versuchs nicht änderten, ist die Korrektion $k = 0{,}916$.

Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Laufende Nummer	Stromstärke in Ampere	Versuchsdauer Minuten	Theoretisch berechnete Menge Äthan	Abgelesenes Volum	Korrigiertes Volum	Ausbeute an Äthan
			ccm	ccm	ccm	
1	1,84	5	64,4	55,5	50,8	78,9%
2	1,86	5	65,1	53,6	49,1	75,4%
3	1,87	5	65,4	54,4	49,8	76,2%
4	1,87	5	65,4	53,0	48,6	74,2%
5	1,88	5	65,8	56,0	51,3	78,0%
6	1,83	5	64,0	54,5	49,9	78,0%
7	1,85	5	64,7	52,6	48,2	74,5%
8	1,87	5	65,4	53,8	49,3	75,4%
9	1,87	5	65,4	51,2	46,9	71,7%
10	1,82	5	63,7	50,2	46,0	72,2%
11	1,80	5	63,0	50,4	46,2	73,3%

Äthanausbeute im Durchschnitt der 11 Messungen = 75,3%.

Der Kaliapparat hatte um 3,777 Gramm zugenommen; Absorption hatte 91 Minuten lang bei einer Durchschnittsstromstärke von 1,84 A stattgefunden, demnach:

theoretisch berechnete Menge $= \frac{91 \cdot 1{,}84 \cdot 1{,}65}{60} = 4{,}60$

gefunden 3,777

Kohlensäure-Ausbeute = 82,1%.

Das sehr verdünnte Bromwasser war entfärbt; der Geruch nach Äthylenbromid war nur ganz schwach wahrzunehmen. Äthylen bildete sich also nur in äusserst geringer Menge.

An der Anode sass ein leichter, weisser Beschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol. Beim Erhitzen über der Gasflamme verflüchtigte er sich mit weissen Dämpfen, die nach complizierten Ketonen (Mesityloxyd, Phoron) rochen.

Die Anodenflüssigkeit roch äusserst schwach nach Estern; sie reagierte alkalisch und zwar stärker, als die ursprüngliche Lösung, auch konnte deutlich nachgewiesen werden,

dass sie nicht unbedeutende Mengen von Bicarbonat enthielt. Es rührt dies vielleicht einfach her von einer Einwanderung von Natriumhydroxyd durch die Thonzelle.

Setzte man zu der Anodenflüssigkeit unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Eiswasser Jodkalium, so wurde allmählich in der Kälte, schneller beim Erwärmen — aber auch hier nach und nach zunehmend — Jod frei; die angesäuerte Anodenflüssigkeit entfärbte hellblaue Indigolösung beim Kochen. — Kocht man jedoch die Anodenflüssigkeit erst oder lässt sie einige Zeit stehen, so ist der oxydierende Körper nicht mehr nachzuweisen: jetzt tritt mit Jodkaliumlösung nur eine leichte Rötlichfärbung ein, die an Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nichts mehr abgiebt.

Beim Kochen der Flüssigkeit für sich nimmt man einen bald mehr, bald weniger hervortretenden, eigentümlichen, stechenden Geruch wahr.

Erwärmt man die Anodenflüssigkeit mit Soda und Jodlösung, so ist deutlich Jodoformgeruch wahrzunehmen. Diese Reaktion beobachtete auch Jahn; sie rührt, wie Murray nachwies, von Methylacetat her.

Gewisse andere Acetate liefern bei der Electrolyse reichlich Äthylen. Die Entstehung des Äthylens nach der Gleichung:

$$C_2H_6 + O = C_2H_4 + H_2O$$

ist wegen der grossen Beständigkeit des Äthans gegen Oxydationsmittel nicht anzunehmen. Das Suchen nach einer andern Erklärung der Äthylenbildung führte dazu, die Möglichkeit eines Zerfalls der Anionen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} HCOO \\ | \\ HCOO \end{matrix} = C_2H_4 + HCOOH + CO_2$$

in Betracht zu ziehen. War diese Annahme richtig, so musste sich in der Anodenflüssigkeit Ameisensäure nachweisen lassen oder nicht (bezw. jedenfalls in vermindertem Masse), je nachdem das Gas äthylenhaltig war oder äthylen-

frei. In der That liess sich Ameisensäure dort nachweisen, wo sie erwartet wurde, sie hatte sich aber in nicht geringerer Menge da gebildet, wo sie sich nach der obigen Annahme nicht oder nur in Spuren hätte finden dürfen: nämlich gerade bei Natriumacetat. Nachgewiesen wurde die Ameisensäure durch folgende Reaktionen:

1. Kaliumpermanganat
2. Silbernitrat wurden kräftig reduziert.
3. Beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid entstand ein weisser Niederschlag, der durch Ammoniak schwarz gefärbt wurde.
4. Der mit Mercuronitrat entstehende Niederschlag färbte sich beim Kochen grau.
5. Setzte man der Anodenflüssigkeit etwas Essigsäure zu und erwärmte, bis keine Kohlensäure mehr entwich, so fand bei nachherigem Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd lebhafte Gasentwicklung statt (Kohlensäure konnte durch Barytwasser gut nachgewiesen werden), und nach einigem Stehen erschienen farblose Krystallschuppen in der Flüssigkeit. Der Niederschlag war meistens ganz beträchtlich; wurde er auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Wasser weiter gekocht, so fand Abscheidung von metallischem Quecksilber statt.

Alle die hier angeführten qualitativen Befunde an der Anode wurden übrigens nicht nur am Schluss dieser Einen Versuchsreihe erhalten, sondern auch übereinstimmend bei verschiedenen anderen, rein qualitativ ausgeführten Electrolysen. — Wo bei andern Acetaten der eine oder andere Körper in grösserer Menge vorhanden zu sein schien, wurde seine Natur etwas näher zu ermitteln versucht, wovon an den betreffenden Orten noch die Rede sein wird.

Versuch II.

Rein wässerige Natriumacetatlösung.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche. D_A im Durchschnitt = 142 A.

Spannung: 12 V.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — verdünntes Bromwasser. — Auffangbürette.

t = 16,5°, b = 752, e = 13,9, k = 0,916.

Laufende Nummer.	Stromstärke in Ampere.	Versuchsdauer Minuten	Theoretisch berechnete Menge Äthan.	Abgelesenes Volum.	Korrigiertes Volum.	Ausbeute an Äthan.
			ccm	ccm	ccm	
1	1,39	5	48,6	46,2	42,3	87,0%
2	1,41	5	49,3	46,8	42,9	87,0%
3	1,44	5	50,4	47,1	43,1	85,6%
4	1,47	5	51,4	48,6	44,5	86,6%
5	1,49	5	52,1	49,4	45,2	86,8%
6	1,53	5	53,5	50,4	46,2	86,3%

Ausbeute an Äthan im Durchschnitt der 6 Messungen = 86,55%.

Kohlensäure berechnet $\frac{50 \cdot 1{,}42 \cdot 1{,}65}{60} = 1{,}95$

gefunden 1,880.

Ausbeute 96,4%.

Das Bromwasser war entfärbt, der Geruch nach Äthylenbromid jedoch wieder sehr schwach. An der Anode konnte ein Beschlag nicht wahrgenommen werden; im übrigen war der Befund derselbe wie nach Versuch I.

Versuch II zeigt, verglichen mit Versuch I, dass die Ausbeute an Äthan und Kohlensäure bei hoher Anoden-Stromdichte besser ist, als bei geringer Stromdichte. Dies widerspricht zwar den Angaben Jahn's, steht aber im Einklang mit den Resultaten, die Murray bei Kaliumacetat erhielt, und auch mit dem, was die Theorie erwarten lässt: denn je kleiner der Raum ist, auf dem die gleiche Anzahl

CH_3COO = Jonen ankommt, um so weniger werden diese auf Wassermoleküle treffen, mit denen sie reagieren könnten, um so mehr werden sie untereinander in Reaktion treten, d. h. sie werden in erhöhtem Masse Äthan und Kohlensäure liefern.

Versuch III.

Zu der Anodenflüssigkeit, wie sie von Versuch II kam, wurden 2,0 Gramm krystallisierte Soda gegeben; dann wurde unter den alten Bedingungen weiter electrolysiert.

$t = 18{,}5^0$, $b = 754$, $e = 15{,}8$, $k = 0{,}910$.

Laufende Nummer	Stromstärke in Ampere	Versuchsdauer Minuten	Theoretisch berechnete Menge Äthan	Abgelesenes Volum	Korrigiertes Volum	Ausbeute an Äthan
			ccm	ccm	ccm	
1	1,25	5	43,7	33,4	30,4	69,6%
2	1,25	5	43,7	32,8	29,8	68,3%
3	1,23	5	43,0	32,1	29,2	67,9%
4	1,16	5	40,6	29,7	27,0	66,6%
5	1,07	5	37,4	27,1	24,7	65,9%
6	1,04	5	36,4	26,2	23,8	65,5%

Ausbeute an Äthan im Durchschnitt 67,3%.

Kohlensäure berechnet $\frac{48 \cdot 1{,}18 \cdot 1{,}65}{60} = 1{,}56$.

gefunden 1,151.

Ausbeute 73,8%.

Äthylenbromid hatte sich wieder nur spurenweise gebildet.

Zusatz von Alkalicarbonat (oder von Ätzalkali, was auf dasselbe hinaus käme) vermindert also die Ausbeute an Äthan und Kohlensäure in beträchtlichem Grade: ein Teil des Stromes wird offenbar verwendet zur Abscheidung von Anionen CO_3: , die nur halb soviel Kohlensäure liefern, als die Anionen CH_3COO. bei glattem Zerfall; ebenso nimmt der so entstehende Sauerstoff nur das halbe Volumen des sonst entstehenden Äthans ein.

Versuch IV.

Natriumacetatlösung war ohne Gasmessungen unter den bei Versuch II angegebenen Bedingungen etwa 100 A. M. lang electrolysiert worden. Die nun vorgenommenen Gasmessungen stellen eine spätere Phase der Versuchsreihe II dar, bei deren Schluss etwa 70 A. M. verstrichen waren; sie ergaben als Äthanausbeuten: 1. 80,3%; 2. 77,1%; 3. 76,3%; 4. 74,1%; 5. 72,3%; 6. 67,4%; 7. 66,5%. — Die Ausbeute an Kohlensäure betrug 86,0%.

Jetzt wurde die Anodenflüssigkeit, welche ziemlich stark alkalisch reagierte, mit Eisessig angesäuert, dann die Electrolyse unter den alten Bedingungen fortgesetzt.

t = 17°, b = 754, e = 14,4, k = 0,916.

Laufende Nummer.	Stromstärke in Ampere.	Versuchsdauer Minuten.	Theoretisch berechnete Menge Äthan.	Abgelesenes Volum.	Korrigiertes Volum.	Ausbeute an Äthan.
			ccm	ccm	ccm	
1	1,25	5	43,7	41,7	38,2	87,4%
2	1,29	6	54,2	51,0	46,7	86,2%
3	1,31	5	45,8	42,7	39,1	85,4%
4	1,31	5	45,8	42,4	38,8	84,8%
5	1,31	5	45,8	41,2	37,7	82,4%
6	1,31	5	45,8	40,9	37,5	81,8%
7	1,30	5	45,5	40,3	36,9	81,1%
8	1,28	5	44,8	39,8	36,5	81,4%

Ausbeute an Äthan im Durchschnitt 83,8%

Kohlensäure berechnet $\frac{64.\ 1{,}295.\ 1{,}65}{60} = 2{,}28.$

gefunden 2,14.

Ausbeute 93,9%.

Das entfärbte Bromwasser roch wieder nur schwach nach Äthylenbromid.

Wie man sieht, ist Zusatz von Essigsäure zur Anode nur von Vorteil: sie hebt die schädliche Wirkung des sonst entstehenden Karbonats auf, ohne sich bei ihrer geringen Leitfähigkeit selbst wesentlich an der Electrolyse zu beteiligen.

b. Wässerig-weingeistige Lösung.

Ein Gemisch gleicher Raumteile destillierten Wassers und 96% igen Alkohols wurde mit Natriumacetat gesättigt; die filtrierte Lösung wurde zu Anode u. Kathode gegeben.

Versuch V.

Anode: Platinblech von 52,8 qcm. Oberfläche $D_A = 2{,}70$ A.
Spannung: 10 V.
Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Bromwasser — Auffangbürette.
$t = 15°$, $b = 746$, $e = 12{,}7$, $k = 0{,}915$.

Laufende Nummer.	Stromstärke in Ampere.	Versuchsdauer Minuten.	Theoretisch berechnete Menge Äthan.	Abgelesenes Volum.	Korrigiertes Volum.	Ausbeute an Äthan.
			ccm	ccm	ccm	
1	1,39	5	48,6	37,5	34,3	70,6%
2	1,39	5	48,6	37,3	34,1	70,2%
3	1,39	6	58,4	44,5	40,7	69,7%
4	1,39	5	48,6	36,9	33,8	69,5%
5	1,385	6	58,2	44,5	40,7	70,0%
6	1,385	5	48,5	36,5	33,4	68,9%
7	1,385	6	58,2	43,8	40,1	68,9%
8	1,385	5	48,5	36,2	33,1	68,3%
9	1,38	7	67,6	50,6	46,3	68,5%
10	1,37	7	67,1	48,5	44,4	66,1%
11	1,335	10	93,4	66,2	60,6	64,9%
12	1,33	10	93,1	64,6	59,1	63,5%
13	1,325	10	92,7	63,0	57,6	62,2%

Äthanausbeute im Durchschnitt = 67,8%.

Kohlensäure berechnet $\frac{144.\ 1{,}37.\ 1{,}65}{60} = 5{,}425.$

gefunden 4,269.

Ausbeute 78,7%.

Da übrigens etwas Aldehyd in die Kalilauge mit übergegangen war, ist die gefundene Kohlensäuremenge etwas zu hoch.

Das Bromwasser hatte an Intensität der Farbe nichts verloren; es wurde nach Messung 10 ausgeschaltet und der Sauerstoffgehalt in den Gasen 11 bis 13 bestimmt; er war = 0.

Die Anodenflüssigkeit war von neutraler Reaktion. Sie roch deutlich nach Acetaldehyd; seine Gegenwart konnte auch durch die Fuchsinschwefligsäure-Reaktion und durch die Braungelbfärbung beim Erwärmen mit Ätzkali nachgewiesen werden. Dagegen war die gebildete Menge zu gering, als dass ein Auffangen des Aldehyds, etwa als Aldehydammoniak, möglich gewesen wäre. — Ein Geruch nach Essigester war auch nicht andeutungsweise wahrzunehmen.

Versuch VI.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche. $D_A = 135$ A.

Spannung: 18 V.

Anordnung: wie bei Versuch V.

Die Äthanausbeuten fielen in 8 Messungen von 81,6% allmählich ab bis 70,9%; Durchschnittsausbeute = 76,6%.

Kohlensäure berechnet $\frac{84 \,.\, 1{,}36 \,.\, 1{,}65}{60} = 3{,}14$

gefunden 2,624

Ausbeute 83,6%.

Äthylen war nicht nachweisbar.

Sauerstoff ebenso wenig.

Die Anodenflüssigkeit reagierte neutral und enthielt, wie bei Versuch V, Acetaldehyd, jedoch keinen Ester.

Wie man beim Vergleich der in diesen zwei Versuchen erhaltenen Gasausbeuten mit denjenigen bei Versuch I und II sieht, wird bei Gegenwart von Alkohol offenbar ein Teil der sonst in Äthan und Kohlensäure zerfallenden Anionen zur Oxydation des Alkohols verwendet. — Dass die Reaktion der Anodenflüssigkeit hier neutral ist, erklärt sich ohne Zweifel aus einer weiteren Oxydation von Aldehyd bis zu Essigsäure.

II. Electrolyse ohne Anwendung einer Thonzelle.

Aus den Versuchsreihen III und IV liess sich folgern, dass eine essigsauer gehaltene Natriumacetatlösung auch ohne Anwendung einer Thonzelle gute Ausbeuten an Äthan liefern musste.

Versuch VII.

Die Electrolyse wurde ausgeführt in dem bei Zinkacetat erwähnten, mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossenen bauchigen Glase.

Die Lösung hatte die Zusammensetzung: Natriumacetat 20,0; Eisessig 15,0; Wasser 50,0.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche; Kathode: ein die Anode cylindrisch umgebendes Nickeldrahtnetz von etwa 120 qcm Oberfläche.

Spannung: 12 V.

Anordnung: Zelle-Kaliapparat-Auffangbürette.

Durch einen Regulierwiderstand wurde die Stromstärke möglichst immer auf 1,4 A gehalten. Da während der folgenden 11 Messungen selbst die Stromstärke stets 1,4 A betrug, und da jede Messung 4 Minuten lang dauerte, so mussten theoretisch je 39,2 ccm Äthan erhalten werden, und es waren von dem corrigierten Gesammtvolum je 39,2 ccm für Wasserstoff abzuziehen.

$t = 18^0$, $b = 749$, $e = 15{,}3$, $k = 0{,}9057$.

Laufende Nummer	Abgelesenes Volumen	Korrigiertes Volumen	Korrig. Volumen — 39,2 ccm H	Ausbeute an Äthan
	ccm	ccm	ccm	
1	83,4	75,5	36,3	92,6%
2	83,6	75,7	36,5	93,1%
3	83,6	75,7	36,5	93,1%
4	83,4	75,5	36,3	92,6%
5	83,2	75,4	36,2	92,3%
6	83,8	75,9	36,7	93,6%
7	83,5	75,6	36,4	92,9%
8	84,0	76,1	36,9	94,1%
9	83,3	75,4	36,2	92,3%
10	83,4	75,5	36,3	92,6%
11	84,0	76,1	36,9	94,1%

Äthanausbeute im Durchschnitt 93%.

Bei Beurteilung der Einzelresultate ist in Erwägung zu ziehen, dass bei der lebhaften Gasentwicklung und der demgemäss stets etwas wechselnden Electrodenoberfläche die Stromstärke nie ganz genau constant blieb; und dass der daraus sich ergebende Fehler, obgleich das eigentlich nicht richtig ist, ganz auf Rechnung des gewonnenen Äthans genommen wurde; bei der Angabe der prozentischen Ausbeute erscheint dieser Fehler gar noch vergrössert.

Sauerstoff fanden sich in den 83,4 ccm der Messung 10.) 0,6 ccm,
in den 84,0 ccm der Messung 11.) 0,7 ccm.

Kohlensäure berechnet $\frac{84.\ 1{,}41.\ 1{,}65}{60} = 3{,}26.$

gefunden 3,184.

Ausbeute 97,7%.

Die Anode war frei von Beschlag.

In der electrolysierten Flüssigkeit war

a. der oxydierende Körper auch nicht in Spuren nachweisbar,

b. der stechend riechende Körper ebenfalls nicht,

c. der Jodoform bildende Körper war vorhanden,
d. ebenso Ameisensäure, doch liessen die entsprechenden Reaktionen nur auf eine geringe Menge schliessen.

Versuch VIII.

Es wurde noch versucht, das Äthan auch ohne Anwendung einer Thonzelle frei von Wasserstoff aufzufangen.

Als Zersetzungszelle diente wieder das in Versuch VII angewandte, mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen versehene Glasgefäss. Der Zuleitungsdraht zur Anode war einer rechtwinklig gebogenen, beiderseits offenen Glasröhre seitlich eingeschmolzen; die Glasröhre diente gleichzeitig als Ableitungsröhre für die Anodengase; sie reichte etwa 1 cm unter den Gummistopfen, also in die Zelle hinein und war durch einen Gummischlauch mit einem kleinen Trichterchen verbunden, dessen Conus an seiner Grundfläche in einen länglichen Cylindermantel auslief; das Trichterchen reichte unter den Flüssigkeitsspiegel und umgab den Anodendraht von seinem oberen Ende an. — Die Zuleitung zur Kathode war die gewöhnliche, als Kathode diente wieder ein cylindrisch gebogenes Nickeldrahtnetz. — Durch die dritte Durchbohrung des Gummistopfens ging ein verhältnissmässig weites Rohr, das den Wasserstoff ableiten sollte; dies Rohr war mit Waschflaschen verbunden, die ihrerseits soweit mit Wasser gefüllt waren, dass hier derselbe Druck herrschte, wie in dem Kaliapparat und der Auffangbürette zusammen.

Es zeigte sich jedoch, dass bei dieser Anordnung schon ganz geringe und unvermeidliche Druckunterschiede genügten, um z. B. die Anodengase teilweise mit dem Wasserstoff entweichen zu lassen.

Diesem Übelstande könnte wohl dadurch abgeholfen werden, dass man eine sehr hohe Zersetzungszelle verwendet und die die Anode umgebende Trichterröhre entsprechend

lang macht und tief in die Flüssigkeit eintauchen lässt, so dass die während des Gasauffangens im Kaliapparat und in der Auffangbürette auftretenden Druckschwankungen gering wären im Vergleich zum Druck der Flüssigkeitssäule, durch die das Anodengas zurückgehen müsste, um mit dem Wasserstoff zu entweichen. — Diesbezügliche Versuche wurden übrigens nicht ausgeführt.

Kalium-Acetat.

Das Salz war völlig rein. Seine Lösung reagierte alkalisch.

Versuch I.

Kolbe hatte bei seiner ersten Untersuchung [1]) die Bildung von Methylacetat bei der Electrolyse des Kaliumacetats in der Hauptsache nur indirekt nachgewiesen aus den Zahlen, die er bei der eudiometrischen Untersuchung des Gases erhielt; ein Versuch, das essigsaure Methyloxyd aus dem Gasgemenge durch Temperaturerniedrigung zu condensieren, blieb damals gänzlich erfolglos. — Ebenfalls aus den Ergebnissen der eudiometrischen Analyse bewies er die Bildung von Methyloxyd; die dafür erbrachten Zahlen stimmen ebenso gut auf Äthylen.

In der zusammen mit Kempf veröffentlichten Arbeit [2]), in welcher, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Anodengase für sich aufgefangen wurden, ist kurz gesagt: „In der kalt gehaltenen Röhre condensierte sich eine flüchtige Flüssigkeit von nicht constanter Siedetemperatur; dieselbe erwies sich als ein Gemisch von essigsaurem, ameisensaurem und kohlensaurem Methyloxyd.“ Ausserdem ist die Bildung von Äthylen festgestellt.

[1]) A. 69. 279.
[2]) J. pr. [2] 4. 46.

Es sollte versucht werden, die Ester und das Äthylen ebenfalls nachzuweisen.

Die Electrolyse erfolgte unter Anwendung einer Thonzelle in der bei Natriumacetat angegebenen Weise. Die Anodengase wurden erst durch eine Chlorcaliumröhre geleitet, dann durch einen leeren Geissler'schen Kaliapparat, der rings mit Eis und Kochsalz umgeben war, dann durch einen mit Kalilauge gefüllten Apparat und zuletzt durch gesättigtes Bromwasser. Zur Darstellung des letzteren wurde ein Brom verwandt, das seinerseits durch Erhitzen von Bromwasser gewonnen war, um Bromkohlenstoffverbindungen nach Möglichkeit auszuschliessen; je nach Bedarf wurde frisches Brom zugegeben.

Electrolysiert wurde die gesättigte wässrige Lösung; von Zeit zu Zeit wurde die Anode mit frischem Kaliumacetat, die Kathode mit Eisessig versetzt.

Unter Anwendung eines Platinbleches von 52,8 qcm. als Anode wurden bei einer Spannung von 6 V und einer durchschnittlichen Anoden-Stromdichte = 3 A rund 18 A. St. durch die Flüssigkeit geschickt. — Später wurde ein Platindraht von 1 qcm. Oberfläche als Anode verwendet und nun mit einer Spannung von 10 V und einer durchschnittlichen Anoden-Stromdichte = 150 A rund 10 A. St. lang electrolysiert.

In dem leeren Kaliapparat war Ester durch den Geruch zwar mit aller Deutlichkeit wahrzunehmen, doch sah man nicht ein Tröpfchen verdichtet.

Das entfärbte Bromwasser, an dessen Grund zahlreiche Tröpfchen abgeschieden waren, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige Schicht enthielt wenig einer intensiv stechend riechenden, zu Thränen reizenden Substanz, die teilweise auch in den Äther übergieng. Die Ätherlösung wurde mit Chlorcalium entwässert, dann solange in einen Exsiccator gestellt, der Chlorcalium und Stücke festen Paraffins enthielt, bis aller Äther verdunstet war. Die restierende, lichtgelbe Flüssigkeit wog 0,265 Gramm. Ihr Siedepunkt wurde nach

dem Siwoloboff'schen Verfahren bestimmt: oberhalb 100° fing die Flüssigkeit an, sich zu bräunen, bei 119° trat Sieden ein, das gegen 130° allgemeiner wurde; die sich condensierenden Dämpfe waren farblos. Nachdem der stechende Geruch der beigemengten Verunreinigung durch Zusatz von etwas Natronlauge entfernt war, trat der chloroformähnliche Geruch des Äthylenbromids deutlich hervor. Dass sich unter den angegebenen Bedingungen bei der Electrolyse des Kaliumacetats Äthylen bildet, kann demnach als erwiesen gelten.

Auch Murray [1]), der allerdings Anoden- und Kathodengase nicht trennte, gelang es beim Versuch, die Ester zu fangen, nur, in einer durch Kältemischung gekühlten Röhre wenige Tropfen einer ätherisch riechenden Flüssigkeit zu condensieren. Die Gegenwart von Spuren von Methylacetat beweist er indirekt: er leitet die Gase durch gekühltes „light petroleum", schüttelt dies mit Wasser aus, setzt der neutralen wässerigen Flüssigkeit ein bestimmtes Volum $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zu und findet, indem er nach einiger Zeit zurücktitriert, dass die Flüssigkeit jetzt mehr Barytwasser zur Neutralisation bedarf, als der zugesetzten Salzsäuremenge entspricht: Der Säurezuwachs resultiert offenbar aus der Hydrolyse eines Esters.

Murray konnte bei circa 12stündigem Durchleiten der Gase durch Brom kein Äthylenbromid erhalten, die daraus gezogene Folgerung, bei der Electrolyse des Kaliumacetats entstehe kein Äthylen, hat auch in der neuen Auflage von Beilstein's organischer Chemie Aufnahme gefunden. Bedenkt man jedoch, dass Murray die Anoden- und Kathodengase zusammen auffing, und dass die beiden Electroden nur etwa 5 mm von einander entfernt waren, so wird das Ausbleiben einer Äthylenbromidbildung ziemlich erklärlich erscheinen.

Die Zuverlässigkeit der Kempf'schen Angaben betreffs

[1]) Soc. 1892. S. 10.

der Ester mag man mit gutem Grund in Zweifel ziehen aber die Behauptung, dass bei der Electrolyse des Kaliumacetats unter Anwendung einer Thonzelle Äthylen gebildet wird, muss entschieden aufrecht erhalten werden.

Versuch II.

Electrolysiert wurde nun eine Lösung, welche in 100 Teilen Wasser 21 Teile Kaliumacetat enthielt, welche also der verwendeten Natriumacetatlösung angenähert äquivalent war.

Apparat: Thonzelle und Becherglas genau wie be Natriumacetat.

Anode: Platinblech von 54 qcm wirkender Oberfläche; D_A im Durchschnitt = rund 3 A.

Spannung: 6 V.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — gesättigtes Bromwasser — Auffangbürette.

In zwei Parallel-Versuchen mit 5 bezw. 7 Messungen wurden gefunden:

Äthan im Durchschnitt von 12 Messungen: 64,4%. Die Ausbeuten stiegen in beiden Reihen zunächst an, um dann allmählich abzunehmen.

Auf Sauerstoff wurde in Messung 6 und 7 der zweiten Reihe geprüft. Es fanden sich in 67,4 ccm Gas 0,4 ccm und in 60,4 ccm des 10 Minuten später aufgefangenen Gases 0,6 ccm Sauerstoff. Der zur Sauerstoffbildung verwendete Stromanteil betrug im Durchschnitt dieser zwei Messungen rund 1%.

Kohlensäureausbeute im Durchschnitt der zwei Versuchsreihen = 74,5%.

Äthylenbromid hatte sich reichlich gebildet.

An der Anode fand sich derselbe ketonartige Beschlag wie bei Natriumacetat.

Die Anodenflüssigkeit, ursprünglich, wie schon erwähnt, schwach alkalisch, reagierte jetzt neutral;

im übrigen verhielt sie sich wie die Anodenflüssigkeit bei Natriumacetat, d. h.

1. sie machte aus Jodkalium Jod frei und entfärbte Indigolösung.
2. sie zeigte den beim Kochen hervortretenden stechenden Geruch.
3. sie gab mit Soda und Jod die Jodoformreaktion.
4. sie enthielt Ameisensäure.

Versuch III.

Lösung und Apparat wie bei Versuch II.

Anode: Platindraht von 1 qcm. Oberfläche. $D_A = 125$ A.

Spannung: 8 V.

Anordnung: wie bei Versuch II.

In 7 Messungen wurde gefunden:

Äthan im Durchschnitt 71,8%. Die Ausbeuten zeigten ebenfalls zunächst ein leichtes Ansteigen, dann ein allmähliches Abnehmen.

Sauerstoff: in 64,0 ccm. der siebenten Messung 0,5 ccm. Zur Sauerstoffbildung verwendeter Stromanteil = 1,2%.

Kohlensäure: 81,7%.

Äthylenbromid hatte sich reichlich gebildet.

An der Anode war ein Beschlag nicht wahrzunehmen.

Die Anodenflüssigkeit verhielt sich genau wie nach Versuch II.

Versuch IV.

Eine Lösung von 5 Teilen Kaliumacetat in 100 Teilen Wasser wurde zu Anode und Kathode gegeben.

Apparat: wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Anode: Platinblech von 54 qcm Oberfläche.

Spannung: 8 V.

Anordnung: wie in Versuch II und III.

In einer Reihe von 5 Messungen, während welcher

die Stromstärke von 1,08 allmählich abfiel bis 0,4 A, wurden erhalten:

Äthan von 50% abfallend bis 20%.

Zur Sauerstoffbildung waren im Durchschnitt dreier Messungen 6% des Stromes verwendet worden.

Kohlensäure = 50,7%. (Mit dem Auffangen der Kohlensäure wurde rund 15 A. M. vor der ersten Gasmessung begonnen: daher erscheint die Ausbeute im Vergleich zu Äthan so hoch).

Äthylenbromid hatte sich gebildet.

Sobald man übrigens mit so verdünnten Lösungen arbeitet, werden die quantitativen Ergebnisse offenbar durch die geringsten Anlässe schon alteriert: eine andere Versuchsreihe, die genau in der gleichen Weise ausgeführt wurde, deren Ergebnisse jedoch wegen Undichtigkeit des Apparates unbrauchbar wurden, lieferte ein Gas, das zu mehr als der Hälfte aus Sauerstoff bestand.

Der Befund an der Anode war jedoch in beiden Versuchsreihen genau übereinstimmend, nämlich:

An der Anode war ein Beschlag nicht wahrzunehmen.

Die Anodenflüssigkeit reagierte intensiv sauer; sie enthielt:

1. den oxydierenden Körper; er muss sich reichlicher gebildet haben, als in den vorhergehenden Versuchen.
2. den stechend riechenden Körper, doch scheint seine Menge gering zu sein.
3. den Jodoform bildenden Körper in ganz besonders starkem Grade.
4. Ameisensäure, doch in geringer Menge.

Fuchsin-schweflige Säure wurde durch die Anodenflüssigkeit nicht verändert; ebenso ergaben Reaktionen auf Aceton mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge bezw. Ammoniak negatives Resultat: Aldehyd oder Aceton sind also an der Jodoformbildung nicht beteiligt.

Auf Zusatz von Phenylhydrazin und Essigsäure zur Anodenflüssigkeit entstanden nach längerem Stehen wohlausgebildete Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 152° lag.

Ammonium-Acetat.

Darstellung: Eisessig wurde mit wenig Chromsäure versetzt und destilliert, das Destillat ausgefroren, die ausgefrorene Masse gewogen und, wieder verflüssigt, unter Kühlung allmählich mit reinster Ammoniakflüssigkeit neutralisiert. Die Lösung reagierte schwach alkalisch, roch jedoch nicht nach Ammoniak. Sie enthielt 65 Teile Ammoniumacetat in 35 Teilen Wasser gelöst; ihr Gehalt war aus der gewogenen festen Essigsäure berechnet.

I. Electrolyse mit Anwendung einer Thonzelle.

Der Apparat war der bei Natriumacetat beschriebene; nur diente als Kathode ein Platinblech von 26,4 qcm. einseitiger und rund 30 qcm. wirkender Oberfläche.

a. Lösung von 16 Tl. Salz in 100 Tl. Wasser.

(d. h. der angewandten Natriumacetatlösung ungefähr äquivalent.)

Versuch I.

Anode: Platinblech von etwa 30 qcm. Oberfläche. $D_A = 2{,}8$ A.

Spannung: 8 V.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

9 Messungen:

Äthan von 87,6% erst langsam, dann stark abfallend bis 45,4%. Durchschnittsausbeute = 72,2%.

Sauerstoff fanden sich in 56,1 ccm. des in Messung 8 aufgefangenen Gases 2,3 ccm; in 47,6 ccm. des in Messung 9 erhaltenen Gases 3,2 ccm. Der zur Sauerstoffbildung ver-

wendete Stromanteil betrug im Durchschnitt dieser zwei Messungen 5,3%.

Kohlensäure, mit deren Auffangen etwa 20 A. M. vor der ersten Gasmessung begonnen wurde, = 82,9%.

An der Anode hatte sich wieder der ketonartige Beschlag gebildet.

Die Anodenflüssigkeit reagierte sauer. Der oxydierende, der stechend riechende und der jodoformbildende Körper waren nachzuweisen. Auch die Reaktionen auf Ameisensäure ergaben ein positives Resultat; nur beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd entstand ein amorpher, weisser Niederschlag, der durch Salzsäure oder Schwefelsäure nicht, wohl aber durch Königswasser verschwand; da orientierende Versuche keinen deutlichen Fingerzeig gaben, wurde von einer weiteren Untersuchung dieses Niederschlags Abstand genommen.

Versuch II.

Anode: Platindraht von 1 qcm. Oberfläche. $D_A = 140$ A.

Spannung: 12 V.

Anordnung: Zelle—Kaliapparat—Auffangbürette.

10 Messungen:

Äthan von 78,5% allmählich und unter Schwankungen abfallend bis 64,9%. Durchschnittsausbeute = 70,2%.

Zur Sauerstoffbildung, waren im Durchschnitt von 3 Messungen 2,7% des Stromes verwendet.

Kohlensäure = 75,3%.

Am Anodendraht war ein Beschlag nicht zu bemerken; der übrige Befund an der Anode war genau wie bei Versuch I.

Auffallend ist vor allem, dass in Versuchsreihe I trotz der geringeren Anodenstromdichte wenigstens anfangs eine höhere Ausbeute an Äthan erzielt wurde, als in Versuch II; eine Erklärung hierfür mag vielleicht in der Richtung zu suchen sein, dass man annimmt, ein 14%ige Ammoniumacetatlösung verhalte sich wie eine „verdünnte“ Acetatlösung: dass

bei solchen nicht beachtete oder der Beobachtung sich entziehende Faktoren von wesentlichem Einfluss sein können, wurde schon bei Kaliumacetat ausgesprochen.

---

b. Lösung von 65 Tl. Salz in 35 Tl. Wasser.

Versuch III.

Anode: Platinblech von etwa 30 qcm. Oberfläche.

Spannung: 8 V.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — verdünntes Bromwasser — Anfangbürette.

Bei den ersten 6 Messungen stieg die Stromstärke von 1,06 bis 1,14 A; die Äthanausbeute von 52,2% gleichmässig bis 64,9% (Durchschnitt = 57,3%); die Ausbeute an Kohlensäure betrug 64,3%.

Während der folgenden 8 Messungen hielt sich die Stromstärke, nachdem sie vor Beginn der Messungen allmählich weiter gestiegen war, ziemlich gleichmässig auf 1,37 A. Die Äthanausbeute fiel von 71% sehr gleichmässig ab bis 67,2% (Durchschnitt = 69,3%); die Kohlensäureausbeute war = 79,0%.

Die Bildung von Äthylenbromid war in dem entfärbten Bromwasser durch den Geruch festzustellen; die Menge des Äthylenbromids ist übrigens offenbar nur eine sehr geringe.

Versuch IV.

Anode: Platindraht von 1qcm Oberfläche. D_A = rund 150 A.

Spannung: 12 V.

Anordnung: wie bei Versuch III.

10 Messungen:

Die ersten 7 Messungen ergaben ziemlich gleichmässig 87,2% Äthan, dann trat ein Abfall ein: 8.) 86,2%, 9.) 84,0%, 10.) 82,8%. Gesammtdurchschnitt = 86,4%.

Die Kohlensäureausbeute betrug 95,6%.

Äthylen hatte sich auch diesmal gebildet, doch ebenfalls nur sehr wenig.

Versuch V.

Der Versuch ergab, dass im Gegensatz zu Natriumacetat Zusatz von Ammoniak oder von Essigsäure zu der Anodenflüssigkeit ohne merklichen Einfluss auf die Äthanausbeute ist.

II. Electrolyse ohne Anwendung einer Thonzelle.

Versuch VI.

Die Electrolyse wurde in demselben Apparat ausgeführt, der bei Natriumacetat, Versuch VII, Verwendung gefunden hatte.

Die Lösung enthielt 16 Teile Ammoniumacetat in 100 Teilen Wasser; da nach Versuch V anzunehmen war, dass auch ohne Zusatz von Essigsäure wenigstens eine Zeitlang gleichmässige Äthanentwicklung erfolgen werde, wurde die Lösung nicht angesäuert.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche. $D_A = 140$ A.

Spannung: 8 V.

Anordnung: Zelle—Kaliapparat—Auffangbürette.

In einer Reihe von 10 Messungen nahm jedoch die aufgefangene Gasmenge stark, übrigens gleichmässig ab; bei der Annahme, dass der Wasserstoff in seiner Gesammtheit entweiche, wäre die Äthanausbeute von 69,9% bis 22,7% abgefallen. Der Sauerstoffgehalt betrug übigens nur 0,5 ccm in 68,6 ccm Gesammtgas der Messung 9.) und ebensoviel in 66,6 ccm. Gesammtgas der Messung 10.)

Die electrolysierte Flüssigkeit, in welcher selbstverständlich viel Karbonat sich gebildet hatte, enthielt weder den oxydierenden Körper, noch war der stechend riechende Körper wahrzunehmen; auch der Jodoform bildende Körper war nicht sicher nachzuweisen. Dagegen gingen die Ameisensäure-Reaktionen gut, und zwar entstand jetzt mit gelbem Quecksilberoxyd nicht der eigentümliche, bei Versuch I und II erwähnte amorphe Niederschlag, sondern, wie bei Natrium- und Kaliumacetat, krystallisiertes Mercuroformiat. Ausser-

dem aber besass die Flüssigkeit einen ganz intensiven Geruch nach Methylamin, dessen Bildung nach den Gleichungen

$$1)\ HCOO\,NH_4 = HCO\,NH_2 + H_2O$$
$$2)\ HCO\,NH_2 + 4H = CH_3\,NH_2 + H_2O$$

leicht erklärlich erscheint. Jetzt ist auch der starke Abfall in der Gasausbeute ohne Weiteres verständlich.

Magnesium-Acetat.

Das Salz enthielt nicht unbedeutende Mengen von Chlor; im Übrigen erwies es sich als rein.

Zur Entfernung des Chlors wurde die wässerige Lösung des Acetates mit feuchtem Silbercarbonat unter zeitweiligem Umschütteln zwei Tage lang stehen gelassen; das klare Filtrat, welches Silber enthielt, wurde nun zwischen zwei Platinblechen bei gewöhnlicher Temperatur electrolysiert. Dabei schied sich zwar der grösste Teil des Silbers an der Kathode ab; gleichzeitig jedoch entstand an der Anode ein schwarzer Beschlag, der sich in Salpetersäure mit brauner, bald verschwindender Farbe löste, und der mit Salzsäure unter Chlorentwicklung Chlorsilber lieferte: Silbersuperoxyd. — Die beiden Electroden wurden in angemessenen Zwischenräumen gereinigt, die Electrolyse bis zur gänzlichen Entfernung des Silbers fortgesetzt, was sehr lange Zeit in Anspruch nahm: denn das an der Anode niedergeschlagene Superoxyd löst sich teilweise wieder zu Acetat und verunreinigt so die Lösung auf's Neue.

Verwendet wurde eine Lösung von 22 Teilen Magnesiumacetat in 100 Teilen Wasser (äquivalent mit der angewandten Natriumacetatlösung). Sie reagierte neutral bis schwach alkalisch und war chemisch völlig rein.

Der Apparat bestand aus Becherglas und Thonzelle und war der bei Natriumacetat beschriebene.

Versuch I.

Anode: Platinblech von 52,8 qcm Oberfläche. $D_A = 2{,}1$ A.

Spannung: 8 V.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — starkes Bromwasser mit freiem Brom und Bromkalium — Auffangbürette.

8 Messungen:

Äthan bei eingeschaltetem Bromwasser: 1) 60%, 2) 70%, 3) 77,7%, 4) 74,7%, 5) 73,3%, 6) 72,9%, Durchschnitt = 71,4%.

Äthan nach Ausschaltung des Bromwassers: 7) 74,8%, 8) 72,8%.

Sauerstoff: in 60,2 ccm der Messung 7) 0,6 ccm; Stromanteil, zur Sauerstoffbildung verwendet, = 1,5%.

Kohlensäure 83,0%.

Äthylen war reichlich entstanden. Äthylenbromid hatte sich in Tröpfchen abgeschieden und war nach Zusatz von Natronlauge bis zur Farblosigkeit auch durch den Geruch deutlich wahrzunehmen.

An der Anode sass derselbe weisse Beschlag, wie er bei den bisher behandelten Acetaten gefunden wurde.

Die Anodenflüssigkeit reagierte schwach sauer; sie enthielt den oxydierenden, den stechend riechenden, den Jodoform bildenden Körper und Ameisensäure.

Der stechend riechende Körper war bei Magnesiumacetat zuerst wahrgenommen worden: erwärmte man etwas Anodenflüssigkeit im Reagensglas, so empfand man hier den eigentümlichen, etwas halogenartigen und fast schmerzenden Geruch am intensivsten. Der Geruch erinnerte an den des Acetylsuperoxyds: zur Gegenprobe wurde in Äther, der 40 Stunden lang über Natriummetall gestanden hatte und über solchem abdestilliert war, Essigsäureanhydrid und dann nach und nach festes Baryumsuperoxydhydrat eingetragen. Nach längerem Stehen wurde die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt, dann das Wasser abgehoben. — Letzteres besass scheinbar denselben Geruch wie die Anodenflüssigkeit und

verhielt sich auch gegen Jodkaliumlösung, wie gegen Indigo genau wie diese, d. h. es gab damit die bei Natriumacetat Versuch I näher beschriebenen Reaktionen; ebenso wurde umgekehrt weder Alkohol noch Zinnchlorürlösung durch die beiden Flüssigkeiten oxydiert.

Wurde die Anodenflüssigkeit mit Salzsäure erwärmt und nach dem Erkalten mit Jodkalium versetzt, so wurde nicht sofort Jod frei. Setzte man aber zur Anodenflüssigkeit Barytwasser bis zur alkalischen, dann Salzsäure bis zur sauern Reaktion, erwärmte und kühlte wieder ab, so wurde aus Jodkalium sofort Jod freigemacht. Dies Verhalten scheint für die Bildung von Baryumsuperoxyd und demgemäss ebenfalls für Acetylsuperoxyd zu sprechen.

Ein Anreichern des Körpers durch lange fortgesetzte Electrolyse gelang nur unvollkommen und keineswegs so, dass eine genauere Untersuchung desselben möglich geworden wäre: offenbar infolge einer gleichzeitig mit der Neubildung erfolgenden Zersetzung.

Die Bildung des Acetylsuperoxyds nach der Gleichung:

$$2\ CH_3\ COO = \begin{matrix} CH_3\ COO \\ | \\ CH_3\ COO \end{matrix}$$

wäre leicht zu verstehen. Immerhin kann auf Grund der Untersuchungsergebnisse nicht mehr behauptet werden, als dass es „vielleicht“ sich unter den Reaktionsprodukten findet.

Gegen die Annahme, dass der stechend riechende und der oxydierende Körper völlig identisch seien, spricht der allerdings subjective Befund bei der verdünnten Kaliumacetatlösung (Versuch IV), wo aus den qualitativen Reaktionen auf eine reichliche Bildung des oxydierenden, aus dem Geruch dagegen nur auf eine geringe Menge des stechend riechenden Körpers zu schliessen war.

Versuch II.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche. $D_A = 150$ A.

Spannung: 16 V.
Anordnung: wie bei Versuch I.

10 Messungen:

Äthan: 1) 78,8%, 2) 79,9%, 3-9) ziemlich gleichmässig im Durchschnitt 81,6%. Durchschnittsausbeute der ersten 9 Messungen = 81,1%. 10) nach Ausschaltung des Bromwassers: 84,3%.

Sauerstoff war in 51,4 ccm der Messung 10 nicht nachzuweisen.

Kohlensäure = 94,4%.

Äthylenbromid hatte sich reichlich gebildet.

Die Anode war blank.

Die Anodenflüssigkeit reagierte schwach sauer, verhielt sich überhaupt wie nach Versuch I.

Calcium-Acetat.

Das Salz enthielt fast unmerkliche Spuren von Chlor, ebenso sehr geringe Spuren von Magnesium; im übrigen war es rein. Seine Lösung reagierte alkalisch.

Electrolysiert wurde eine Lösung von 18,3 Teilen in 100 Teilen Wasser (äquivalent der angewandten Natriumacetatlösung). Da es sich zeigte, dass das an der Kathode sich bildende Calciumhydroxyd den Widerstand bedeutend vermehrt, wurde die Kathode essigsauer gehalten.

Der Apparat bestand aus Thonzelle und Becherglas und war der schon oft verwendete.

Versuch I.

Anode: Platinblech von 52,8 qcm Oberfläche. $D_A = 2{,}1$ A.
Spannung: 8 V.
Anordnung: Zelle — Kaliapparat. — Bromwasser mit freiem Brom und Bromkalium. — Auffangbürette.

10 Messungen:

Äthan: 1) 61,0%, 2) 64,9%, 3) 67,5%. 4) 69,9%, dann ziemlich gleichmässig 5—10) im Durchschnitt 71,6%. Gesammtdurchschnitt = 69,3%.

Sauerstoff: in 52,0 ccm der Messung 10) 0,4 ccm. Stromanteil, zur Sauerstoffbildung verwendet = 1,5%.

Kohlensäure = 84,8%.

Äthylenbromid hatte sich reichlich gebildet und war tröpfchenförmig abgeschieden.

Die Anode zeigte den weisslichen Beschlag.

Die Anodenflüssigkeit reagierte schwach sauer und verhielt sich genau wie die electrolysierte Magnesiumacetatlösung.

Versuch II.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche. $D_A = 150$ A.

Spannung: 16 V.

Anordnung: wie bei Versuch I.

9 Messungen:

Äthan: von 81,1% allmählich steigend bis 87,4%, dann wieder abfallend bis 80%. Durchschnittsausbeute = 84,1%.

Sauerstoff war nicht nachweisbar.

Kohlensäure = 88,5%.

Die Anode war frei, der übrige Befund genau wie nach Versuch I.

Aluminium-Acetat.

Darstellung: Aluminiumhydroxyd, aus Sulfat und Ammoniak erhalten, wurde mit dem $1^1/_2$fachen der berechneten Menge Eisessig und soviel Wasser, dass in 115 Teilen Gesammtgewicht 15 Teile $(CH_3\ COO)_3\ Al$ enthalten waren, vierzig Stunden unter zeitweiligem Umrühren stehen gelassen. Der grösste Teil des Hydroxyds war gelöst; die Flüssigkeit

wurde dünngallertig, wie sie war, zur Electrolyse verwendet.

Der Apparat bestand, wie bei den früheren Versuchen, aus Becherglas und Thonzelle; als Anode diente ein Platinblech von 54 qcm Oberfläche.

Anordnung: Zelle—Kaliapparat—Auffangbürette.

Wie vorauszusehen, war der Widerstand ein sehr grosser: bei einer Spannung von 26 V wurde eine durchschnittliche Stromstärke von 0,8 A erreicht. Die hier erhaltenen Resultate können also mit denen der vorhergehenden Versuche nicht ohne Weiteres zusammengestellt werden; dazu wurde durch osmotische Einflüsse das Volumen der Anodenflüssigkeit stark verändert, und so sind die erhaltenen quantitativen Werte nur von ganz ungefährer Giltigkeit.

Es bildete sich zunächst vorwiegend Kohlensäure und Äthan, das in den ersten Messungen erhaltene Gas war gut brennbar. Doch nahm der Sauerstoffgehalt des Gases immer mehr zu, das zuletzt aufgefangene Gas enthielt in 27,8 ccm 25,6 ccm Sauerstoff, die restierenden 2,2 ccm erwiesen sich noch als brennbar. — Dieses Ergebnis ist keineswegs befremdend: der Electrolyt verhielt sich bei der geringen Stromstärke jedenfalls bis zu einem gewissen Grade wie eine verdünnte und bei dem hohen Widerstand wie eine erwärmte Lösung.

Ester und der stechend riechende Körper konnten nicht bestimmt wahrgenommen werden. Der oxydierende Körper und Ameisensäure waren gebildet, doch offenbar nur in geringem Masse; ebenso gieng die Jodoformreaktion nur schwach.

II. Electrolyse bei Siedetemperatur.

Zur Electrolyse dienten dieselben Lösungen, wie sie bei Eiswasserkühlung verwendet worden waren; sie waren durchweg einer Lösung von 30 Teilen kryst. Natriumacetat in 100 Teilen Wasser äquivalent.

Der Apparat bestand, wie früher, aus Thonzelle und Becherglas, welch letzteres im siedenden Wasserbade stand.

Als Anode diente bei allen Versuchen ein Platinblech von 54 qcm Gesammtoberfläche, als Kathode der Kupferdraht von 60,3 qcm Oberfläche; nur bei Ammoniumacetat wurde ein Platinblech von etwa 30 qcm wirkender Oberfläche als Kathode verwendet.

Die Stromstärke wurde mittels eines Regulierwiderstandes möglichst constant auf 1,5 A gehalten; dabei kam man mit 6 V Spannung aus.

Die Anordnung war bei allen Versuchen dieselbe: an das Anodengas-Ableitungsrohr der Zelle schloss sich zunächst ein Schwanenhals, der an einer Stelle kugelig aufgeblasen war, um ein Übertreten von Wasser in den nun folgenden Kaliapparat möglichst zu verhindern. Mit dem Kaliapparat war eine verdünntes Bromwasser enthaltende Waschflasche verbunden, und an diese schloss sich die Auffangbürette.

Da, mit Ausnahme des Ammoniumacetats, die Kohlensäureabsorption im Kaliapparat nie deutlich wahrzunehmen war, wurde der Rechnung etwas weniger als die gesammte Durchleitungszeit zu Grunde gelegt; die angegebenen Prozente der Kohlensäureausbeute gelten also nur angenähert.

Dass das entweichende Gas zum grössten Teil aus Sauerstoff bestehe, konnte bei allen Acetaten mittels eines glimmenden Spahns sehr gut nachgewiesen werden. Die erhaltenen Werte sind daher auf Sauerstoff berechnet.

Die Gas- und Kohlensäurebestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Natrium-Acetat.

(30 + 100).

Im Durchschnitt von 7 Messungen betrug die Gasausbeute 75%. — In 35,8 ccm Gas waren 0,9 ccm eines Gases enthalten, das nicht Sauerstoff war, dessen Brennbarkeit der geringen Menge wegen zwar nicht nachgewiesen werden

konnte, das aber ohne Zweifel als Äthan anzusprechen ist. Auf die Äthanbildung sind im vorliegenden Falle 0,8% des Stromes verwendet; führt man diesen Wert in den Gesammtdurchschnittswert ein, so erhält man:

Sauerstoff: 73,4%
Äthan: 0,8% } $(73{,}4 + 2 \times 0{,}8 = 75)$

Kohlensäure waren 7% der Theorie gebildet.

Das Bromwasser war nicht entfärbt, doch war nach Zusatz von Natronlauge der Geruch des Äthylenbromids wahrzunehmen.

Kalium-Acetat.

(21 + 100).

Gasausbeute im Durchschnitt von 7 Messungen = 72,5%. Zur Äthanbildung waren in einer Messung 1,1% des Stromes verwendet; daraus wie oben:

Sauerstoff = 70,3%
Äthan = 1,1%
Kohlensäure = 7%

Äthylenbromid hatte sich gebildet, doch in weit geringerem Masse, als in der Kälte.

Ammonium-Acetat.

(16 + 100).

Gasausbeute im Durchschnitt von 9 Messungen 31,8%.

Zur Äthanbildung waren im Durchschnitt von 2 Messungen 1,5% des Stromes verwendet, daraus:

Sauerstoff: 28,8%
Äthan: 1,5%
Kohlensäure: 14,8%.

Äthylenbromid in sehr geringer Menge gebildet.

Die geringe Sauerstoffausbeute ist wohl auf die Angreifbarkeit des Ammoniumsalzes durch Sauerstoff zurückzuführen.

Magnesium-Acetat.

(22 + 100).

Gasausbeute im Durchschnitt von 8 Messungen: 75,5%, beziehungsweise im bisher gebrauchten Sinne:

Sauerstoff: 73,9%
Äthan: 0,8%
Kohlensäure: 6%.

Äthylenbromid hatte sich gebildet, doch nicht so reichlich, wie in der Kälte.

Calcium-Acetat.

(18,3 + 100; Kathode nach Bedarf angesäuert).

Gasausbeute im Durchschnitt von 9 Messungen 67%, d. h.

Sauerstoff: 65,6%
Äthan: 0,7%
Kohlensäure 8%.

Äthylenbromid hatte sich gebildet, doch ebenfalls weit weniger, als in der Kälte.

Der Befund an der Anode war bei diesen Acetaten übereinstimmend folgender:

Die Anode war frei von Beschlag. — Die Reaktion der Anodenflüssigkeit war intensiv sauer. Der stechend riechende und der oxydierende Körper waren nicht nachzuweisen, mit Jodkalium entstand nur die schwache, an Schwefelkohlenstoff nichts abgebende Rotfärbung, von der schon bei Natriumacetat, Versuch I, die Rede war. — Der Geruch nach Ester war gering, mit Soda und Jodlösung erhielt man eine schwache Jodoformreaktion. — Die Reaktionen auf Ameisensäure ergaben positives Resultat, die Menge der gebildeten Ameisensäure war jedoch weit geringer, als nach der Electrolyse bei Eiswasserkühlung. Bei Ammoniumacetat bildete sich mit gelbem Quecksilberoxyd wieder der eigentümliche amorphe Niederschlag, der schon früher erwähnt worden ist.

Murray erhielt l. c. in seinem Apparat, aber unter sonst sehr ähnlichen Bedingungen bei der Electrolyse von Kaliumacetat:

$t = 80^0$: $O = 4{,}17\%$, $C_2H_6 = 40{,}3\%$

$t = 95^0$ (höchste angewandte Temperatur): $O = 25{,}64\%$, $C_2H_6 = 12{,}4\%$.

Dass für $t = 99-100^0$ angenähert ähnliche Werte sich ergeben würden, wie sie in dieser Arbeit erhalten wurden, ist in hohem Grade unwahrscheinlich. Und doch ist es bei der hier eingeschlagenen Arbeitsmethode so gut wie ausgeschlossen, dass man eine beträchtlich zu hohe Gasausbeute erhält, wie auch, dass man bei der Messung der Sauerstoffmenge einen grossen Fehler nach oben macht. Dagegen erscheint es nicht unmöglich, dass in der Hitze und bei dem geringen Abstand der Electroden im Murray'schen Apparat ein Teil des Sauerstoffs zur Oxydation des Wasserstoffs verwendet wurde; dann erscheint auch der Verbleib von 62% der Stromenergie (bei $t = 95^0$) erklärt. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, musste Murray die Äthanausbeute (aus dem Verhältnis $C_2H_6 : H$ berechnet) zu hoch finden.

Bemerkungen zu Gruppe I.

Wie man sieht, zeigen Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumacetat bei der Electrolyse ihrer wässerigen Lösungen ein im Grossen und Ganzen gleiches Verhalten; dass Acetate verwandter, überhaupt aller derjenigen Metalle, die einer höheren Valenz nicht fähig sind, sich analog verhalten werden, darf wohl als feststehend angenommen werden.

Zur Darstellung von Äthan am besten geeignet ist eine essigsauer gehaltene Natriumacetatlösung.

Der Umstand, dass — namentlich in der Kälte — bei allen diesen Acetaten an der Anode Ameisensäure und zwar

meist in ganz beträchtlicher Menge, sowie, wenigstens bei grösserer Oberfläche, auf der Electrode selbst eine organische Substanz complizierter Natur gebildet wird, ferner, dass bei Magnesium-, Calcium- und auch Kaliumacetat Äthylen in ziemlich reichem Masse entsteht, führt zu folgender Überlegung:

Die Zusammensetzung der entweichenden Gase ist in verschiedenen Stadien der Electrolyse eine verschiedene; und will man diese Gase z. B. eudiometrisch analysieren, so ist es keineswegs gleichgültig, wenn man zwischen Zersetzungszelle und Auffanggefäss eine längere Reihe von Apparaten mit grösseren lufterfüllten Räumen einschaltet. Wenn z. B. Kolbe die Gase durch drei Kaliapparate, dann durch einen ähnlichen, mit Schwefelsäure gefüllten Apparat und schliesslich über festes Ätzkali leitet, ehe er sie zur eudiometrischen Analyse auffängt, so wird er ein Gas erhalten haben, das nicht mehr blos aus den ersten Zersetzungsprodukten der $CH_3\,COO$ = Jonen bestand. Kolbe erhielt auf 66,6 Vol % Wasserstoff 27,8 Vol % Äthan, was einer Ausbeute von 41,7% entspricht, eine Zahl, die hinter den Resultaten Murray's wie dieser Arbeit beträchtlich zurückbleibt. Da Kolbe über angewandte Stromdichte noch keine Angaben macht, mag dies Ergebnis zum Teil auf geringe Anodenstromdichte zurückzuführen sein; dass es aber auch durch Mitbeteiligung von Formiat an der Electrolyse und vielleicht durch vermehrte Reaktion der Anionen mit dem Anodenbeschlag veranlasst ist, kann als sicher gelten: auch in dieser Arbeit ergaben Gasmessungen, die gelegentlich des Äthylennachweises bei Kaliumacetat in späteren Phasen der Electrolyse gemacht wurden, Äthanausbeuten von etwa 60%, später 50% und 45%.

Arbeitet man ohne Diaphragma und bestimmt die Äthanausbeute aus dem Verhältnis $C_2\,H_6 : H$, so kann durch Einwirkung von Wasserstoff auf Äthylen ein nicht unbedeutender Fehler entstehen.

Bei allen Electrolysen entstand mehr Kohlensäure als Äthan, was sich auch bei anderen Arbeiten ergeben hat. — Da erfahrungsgemäss Essigsäure oder Äthan durch electrolytischen Sauerstoff nicht oder kaum oxydiert werden, kann man mit Murray annehmen, dass ein Teil der $CH_3\,COO =$ Jonen Oxydation zu Kohlensäure erleidet. Dies kann jedoch nicht die einzige Ursache des Kohlensäureüberschusses sein: da 1 $CH_3\,COO =$ Jon der Mithilfe von 7 $CH_3\,COO =$ Jonen bedarf, um zu 2 CO_2 zu verbrennen, so würden an Stelle von verschwundenen 4 Molecülen $C_2\,H_6$ 2 Moleküle CO_2 oder statt verschwundener 4% Äthan (nach der Formel: $2\,CH_3\,COO = C_2\,H_6 + 2\,CO_2$) 1% Kohlensäure erscheinen. Man sieht, dass Resultate wie: Äthan 86%, Kohlensäure 96%, überhaupt fast alle in dieser Arbeit erhaltenen Resultate nicht in Einklang zu bringen sind mit der Annahme, das Mehr an Kohlensäure entstehe ausschliesslich durch völlige Oxydation des Anions. — Die Reaktion: $2\,CH_3\,COO = CO_2 + CH_3\,COO\,CH_3$ tritt, wie schon früher erwähnt wurde, nur in sehr untergeordnetem Masse ein. — Man wird also auch hier mit der Ameisensäure zu rechnen haben, deren an der Anode auftretender Wasserstoff genügend Gelegenheit findet, Reaktionen wie:

$$\overline{CH_3\,COO} + H = CH_3\,COOH$$
$$\text{oder } H + OH = H_2\,O$$

einzugehen und der so überhaupt nicht mit den Gasen entweicht. — Dass auch der an der Anode eventuell auftretende Beschlag zur Kohlensäurebildung beiträgt, ist wahrscheinlich.

Mit der Oxydation des Anions darf man vielleicht auch die Bildung von Äthylen und von Ameisensäure erklären:

$$2\,\overline{CH_3\,COO} + O = C_2\,H_4 + H_2\,O + CO_2$$

$$2\,\overline{CH_3\,COO} + 3\,O + H_2\,O = 4\,H\,COO\,H.$$

Der Umstand, dass beide Körper in der Hitze in geringerer Menge entstehen, als in der Kälte, erklärt sich dann durch Annahme einer weitergehenden Oxydation.

Gruppe II.

Acetate von Metallen wechselnder und verhältnismässig beständiger höherer Valenz.

Silber-Acetat.

Das Salz war rein.

a) In wässeriger Lösung.

Versuch I.

Electrolysiert wurde die gesättigte wässerige Lösung.

Der Apparat bestand aus Thonzelle und Becherglas, wie er bei Gruppe I Verwendung gefunden hatte. Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 30 qcm wirkender Oberfläche. Das Becherglas stand in Eiswasser.

Versuchsanordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Bei einer Spannung von 32 V und einer Durchschnittsstromstärke von 0,5 A fand in der ersten halben Stunde eine Gasentwicklung überhaupt nicht statt, dann erschienen Gasblasen, jedoch so spärlich, dass eine Untersuchung des Gases nicht möglich war.

An der Anode selbst und in der Anodenflüssigkeit verteilt fand sich ein schwärzlicher Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit brauner, bald verschwindender Farbe löste und der mit Salzsäure unter starker Chlorentwicklung Chlorsilber lieferte: diese Reaktionen, wie die Art der Entstehung lassen keinen Zweifel, dass man es mit Silbersuperoxyd zu thun hat.

Die Anodenflüssigkeit, ursprünglich schwach alkalisch, reagierte intensiv sauer; nach dem Filtrieren machte sie weder aus Jodkalium, noch aus Jodwasserstoffsäure Jod frei, eine höherwertige Silberverbindung befand sich also nicht in Lösung.

Die Entstehung des Silbersuperoxyds erfolgt ohne Zweifel im Sinne der Gleichungen:

1) $CH_3\,COO\,\overset{I}{Ag} + CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Ag}$

2) $(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Ag} + H_2O = \overset{II}{Ag}O + 2\,CH_3\,COOH.$

Beim Versuche, grössere Mengen von Silbersuperoxyd darzustellen, stösst man auf einige Schwierigkeiten: Silberacetat für sich bedarf hoher Spannungen; setzt man zu besserer Leitfähigkeit Natriumacetat zu, so erhält man zwar anfangs erhebliche Abscheidungen an der Anode, schliesslich jedoch scheidet sich Silber fast nur noch an der Kathode ab. Vor allem jedoch wirkt die entstehende Essigsäure zersetzend ein auf schon gebildetes Superoxyd, eine Beobachtung, die analog bei der Electrolyse von Silbernitrat oder- sulfat schon längst gemacht wurde: lässt man Silbersuperoxyd mit Eisessig im Eisschrank stehen, so verschwindet die schwärzliche Farbe allmählich und man erhält gewöhnliches Silberacetat.

In Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie[1]) findet sich die Angabe, Silbersuperoxyd entstehe nicht aus essigsaurem Silber. Hiefür angezogen ist eine Arbeit Fischer's im Journal für praktische Chemie Band XXXIII (Jahrg. 1844); in der citierten Abhandlung konnte ich eine derartige Angabe nicht finden, wohl aber sagt Fischer in derselben Zeitschrift Band XXXII Seite 108: „Zu den verschiedenen Eigenschaften dieses Superoxyds gehört: 1) dass es nur auf chemischem Wege darstellbar ist und zwar nur aus den beiden Silbersalzen, dem schwefelsauren und salpetersauren . .". Jedenfalls bleibt die Stelle im Dammer's Handbuch zu berichtigen. Silbersuperoxyd entsteht auch bei der Electrolyse des essigsauren Silbers.

b) In Eisessig-Lösung.

Versuch II.

Zur Anode wurde eine Lösung gegeben, die in 10 Teilen Eisessig 1 Teil Natriumacetat enthielt und die mit Silber-

[1]) Band II, 2. Teil, S. 771.

acetat heiss gesättigt und nach dem Erkalten filtriert war: die Mengen des gelösten Silberacetats sind jedoch äusserst gering. — Kathodenflüssigkeit: 1 Teil Natriumacetat in 3 Teilen Eisessig.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 20 qcm wirkender Oberfläche, beide durch Thonzelle getrennt; das die Lösungen enthaltende Becherglas stand in Eiswasser. Die Gase wurden nicht aufgefangen.

Mit 18 V Spannung wurde eine Stromstärke von 0,95 A erreicht, die langsam abnahm. Der Versuch dauerte etwa 20 A. M.

Die Anode war frei; die Anodenflüssigkeit war farblos, schien sich aber beim Erwärmen leicht bräunlich zu trüben; auf Zusatz von Jodkalium entstand neben geringer Trübung leichte Gelbfärbung, bei gelindem Erwärmen klare, braungelbe Lösung (während Silberacetat, Eisessig und Jodkalium beim Erwärmen eine kaum gefärbte Lösung geben); die mit Wasser stark verdünnte braungelbe Lösung gab, mit Chloroform geschüttelt, diesem eine schwache, aber doch deutliche Violettfärbung.

Das Ergebnis dieses Versuches ist zwar kein Beweis, aber doch eine weitere Stütze für die Annahme der Bildung von Silberdiacetat. Die Hauptschwierigkeit liegt in der äusserst geringen Löslichkeit des Silberacetates in kaltem Eisessig.

Versuch III.

Um mehr Silberacetat in Lösung zu erhalten, wurde unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie in Versuch II, jedoch bei einer Wärme von 80—90° electrolysiert; es wurde eine ziemlich lebhaft bräunlich getrübte Anodenflüssigkeit erhalten, die aus Jodkalium Jod frei machte und die auf Salzsäurezusatz unter Chlorsilberabscheidung farblos wurde.

Dass Silberdiacetat unter den angegebenen Bedingungen in Superoxyd und Säure zerfallen werde, musste von vorne-

herein für wahrscheinlich gehalten werden; dass der Eisessig nicht alles Superoxyd sofort löste, ist kaum befremdend.

Blei-Acetat.

Das Salz war rein.

a) In wässeriger Lösung.

Die kalt gesättigte wässerige Lösung wurde zu Anode und Kathode gegeben.

Versuch I.

Apparat: Thonzelle und Becherglas in der hergebrachten Form; das Becherglas stand in Eiswasser.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 30 qcm wirkender Oberfläche; durch leitende Abscheidungen wird übrigens die Grösse der wirksamen Electrodenoberflächen im Laufe des Versuchs verändert.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Die Spannung, anfänglich 22 V, konnte nach und nach bis 6 V vermindert werden; dabei betrug die Stromstärke anfangs 1 A, später im Durchschnitt 1,7 A.

Während der ersten 35 A. M. fand eine Gasentwicklung überhaupt nicht statt. Dann trat eine stetige, jedoch äusserst geringe Gasentwicklung ein. — Das Gas war brennbar; 19,1 ccm des zuletzt aufgefangenen Gases, das übrigens noch lufthaltig sein konnte, enthielten 3 ccm Sauerstoff.

Die Äthanausbeute in dem bei Gruppe I gebrauchten Sinne betrug ungefähr 5%.

An der Anode, wie im Innern der Thonzelle hatte sich eine grosse Menge von Bleidioxyd gebildet; die Anodenflüssigkeit reagierte intensiv sauer und roch stehend nach Essigsäure.

Versuch II.

Eine Wiederholung des Versuchs mit einer Platinanode von 1 qcm Oberfläche ergab vollkommen ähnliches Resultat.

b) In Eisessig-Lösung.

Versuch III.

In einem Vorversuch wurde eine Lösung von Bleiacetat und Natriumacetat in Eisessig unter Anwendung einer Thonzelle bei gewöhnlicher Temperatur electrolysiert; dabei hatte sich an der Anode sehr viel Bleisuperoxyd abgeschieden; die bis zur Klarheit filtrierte Lösung gab, in viel Wasser gegossen, eine starke braune Trübung, die durch schweflige Säure verschwand: die Lösung enthielt also Bleitetracetat.

Die nun folgenden, genaueren Versuche, die zum Teil mit möglichst wasserfreiem Material und unter bestmöglicher Kühlung angestellt wurden, ergaben bald schwach Tetracetathaltige Lösungen, bald auch liess sich Bleitetracetat überhaupt nicht nachweisen.

Es lag nahe, anzunehmen, Bleisuperoxyd wirkte katalytisch zersetzend auf gebildetes Bleitetracetat.

Diese Annahme wurde vollständig bestätigt durch folgenden Reagensglasversuch:

Erwärmt man Mennige mit nicht zu wenig gewöhnlichem Eisessig, so scheiden sich aus der filtrierten farblosen Lösung bald glänzende, weisse Kryställchen ab, die mit Salzsäure eine gelbe, dann unter Chlorentwicklung farblos werdende Flüssigkeit geben, und deren Lösung in Eisessig durch viel Wasser tief braun getrübt wird. — Filtriert man aber die Eisessiglösung des Tetracetats durch viel Bleidioxyd, oder lässt man die Lösung erst mit Bleidioxyd stehen und filtriert dann, so zeigt das Filtrat die Reaktion mit Wasser nur noch schwach oder je nach der Dauer der Berührung gar nicht mehr. — Erwärmt man Mennige mit so wenig Eisessig, dass Bleidioxyd ungelöst bleibt, so wird man statt einer recht concentrierten Lösung des Tetracetats eine Lösung erhalten, die wenig oder gar kein Tetracetat erhält.

Versuch IV.

Electrolysiert wurde nun folgende Lösung:

Anodenflüssigkeit: Bleiacetat 15_{0} Natriumacetat 5_{0} Eisessig 30_{0}.

Kathodenflüssigkeit: Bleiacetat 2_{0} Natriumacetat 5_{0} Eisessig 20_{0}.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 25 qcm wirkender Oberfläche, beide durch Thonzelle getrennt; das die Flüssigkeiten enthaltende Becherglas stand in Wasser von etwa 18°.

Mit einer Spannung von 18 V und einer von 0,25 bald auf 0,5 A steigenden Stromstärke wurde $2^{1}/_{2}$ Minuten lang electrolysiert; dann wurde das Anodenblech herausgenommen. Auf demselben sassen, neben Bleisuperoxyd, zahlreiche Kryställchen, die mit einer dünnen, bräunlichen Haut überzogen waren. In Eisessig lösten sich die Kryställchen; das anhaftende Superoxyd war jedoch so fein verteilt, dass die Lösung auch nach dem Filtrieren noch bräunlich gefärbt war; goss man diese Lösung in viel Wasser, so war dies im Moment farblos, bald jedoch trat zunehmende, sehr reichliche Trübung und Braunfärbung ein. — Spülte man die Krystalle mit wenig Eisessig ab, so lösten sie sich in mehr Eisessig fast ohne Farbe, viel Wasser brachte reiche Bleidioxydabscheidung hervor.

Mit gereinigter und geglühter Anode wurde nun einige Minuten weiter electrolysiert; Bleitetracetat wurde wieder in derselben Weise gefunden; ebenso in einem dritten Versuche.

Nun wurde die Electrolyse noch etwa 30 A. M. fortgesetzt; in der jetzt von dem reichlichen Bleisuperoxyd-Niederschlag bis zur Klarheit abfiltrierten Anodenflüssigkeit war Bleitetracetat nicht nachweisbar.

Bei der Electrolyse von Bleiacetat in Eisessig bildet sich also zunächst Bleitetracetat:

$$(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Pb} + 2\,CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_4\,\overset{IV}{Pb}.$$

Dieses reagiert mit Wasser unter Bildung von Bleisuperoxyd:

$$(CH_3\,COO)_4\,Pb + 4\,H_2O = 4\,CH_3\,COOH + Pb\,(OH)_4.$$

Und einmal gebildetes Bleisuperoxyd erzeugt immer neue Mengen durch katalytische Zersetzung des Bleitetracetats.

Dass auch bei der Electrolyse einer wässerigen Bleiacetatlösung zunächst Bleitetracetat entsteht, darüber kann kaum ein Zweifel bestehen.

Chromi-Acetat.

Darstellung: Chromihydroxyd, durch Reduction von Kaliumdichromat und Fällen mit Soda erhalten, wurde in etwas überschüssigem Eisessig gelöst und die Lösung soweit mit Wasser verdünnt, dass in 100 Teilen Wasser etwa 17 Teile $(CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Cr}$ enthalten waren, d. h. dass die Lösung der angewandten Natriumacetatlösung (Gruppe I) äquivalent war.

Apparat: Thonzelle und Becherglas; Eiswasserkühlung.

Versuch I.

Anode: Platinblech von 54 qcm Oberfläche. Kathode: Kupferdraht von 60,3 qcm.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat. — Auffangbürette.

Die Spannung betrug 16 V, durch einen Regulierwiderstand wurde die Stromstärke möglichst auf 1,4 A gehalten.

40 A. M. lang fand eine Gasentwicklung überhaupt nicht statt, dann erschienen Gasblasen, jedoch zu spärlich, als dass eine Untersuchung des Gases möglich geworden wäre.

Die Anodenflüssigkeit war braungelb gefärbt; nach den bekannten Reaktionen wurde Chromsäure nachgewiesen. Schon die qualitative Untersuchung liess auf sehr beträchtliche Mengen von Chromat schliessen.

Versuch II,

mit einer Anode von 1 qcm unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, ergab ganz ähnliche Resultate; nur trat Gasentwicklung etwas früher und allmählich reichlicher ein, als bei Versuch I; eine Gasuntersuchung war jedoch auch hier wegen der zu geringen Menge nicht möglich.

Das Verhalten des Chromiacetats bei der Electrolyse war keineswegs das erwartete; es war zu vermuten, dass die Anionen hauptsächlich unter einander reagieren, und dass nur als Nebenreaktion Oxydation zu Chromsäure stattfinde, etwa wie bei Natriumacetat Versuch V und VI nur ein untergeordneter Teil der Anionen zur Oxydation des Alkohols verwendet worden war. — Dass, nach Analogie von Bleiacetat, intermediär eine Verbindung $(CH_3\,COO)_6\,\overset{VI}{Cr}$ entstehe, ist bei dem stark negativen Charakter des sechswertigen Chroms schlechterdings nicht anzunehmen. Es ist schwer, eine befriedigende Erklärung zu finden, immerhin mag eine solche versucht sein:

Dass Chromiacetat in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten sich findet, ist von vorneherein wahrscheinlich; dass die Reaktion:

$$2\,CH_3\,COO = C_2\,H_6 + 2\,CO_2$$

nicht die begünstigste ist, folgt aus der Bevorzugung einer einer Reaktion wie:

$$2\,CH_3\,COO + (CH_3\,COO)_2\,Pb = (CH_3\,COO)_4\,Pb.$$

Dass nun die Anionen mit dem Wasserstoff der ihnen zugehörenden Base vorzugsweise reagieren, erscheint immerhin als denkbar, und so wäre nach den Gleichungen:

1) $(CH_3\,COO)_3\,Cr + 3\,H_2\,O = Cr\,(OH)_3 + 3\,CH_3\,COOH$
2) $Cr\,(OH)_3 + 3\,CH_3\,COO = Cr\,O_3 + 3\,CH_3\,COOH$

die Bildung der Chromsäure auf einfache Weise erklärt.

Ferro-Acetat.

Darstellung: In einem Kölbchen mit Bunsenventil wurde Eisenpulver mit überschüssigem Eisessig erst in der Kälte, dann in der Siedehitze digeriert; von dem Ungelösten wurde in der Weise abfiltriert, dass die Mündung des Trichters unter Wasser tauchte; die erhaltene essigsaure wässerige Lösung war der in Gruppe I verwendeten Natriumacetatlösung wenigstens angenähert äquivalent; sie wurde zu Anode und Kathode gegeben.

Anode Platinblech von 54 qcm, Kathode Kupferdraht von 60,3 qcm Oberfläche, Thonzelle, Eiswasserkühlung.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Bei einer von 12 V allmählich auf 18 V gesteigerten Spannung und einer Durchschnittsstromstärke von 1,2 A fand anfangs keine, dann eine während der ersten A. St. äusserst schwach bleibende, jedoch zunehmende Gasentwicklung statt. Das nach einer A. St. aufgefangene Gas erwies sich als brennbar. Eine nach etwa 80 A. M. bei 18 V und 0,82 A entnommene Gasprobe ergab, dass zur Sauerstoffbildung $33{,}_0\,\%$, zur Äthanbildung $17{,}_2\,\%$ der gesammten Stromenergie verwendet waren; während ein nach etwa 100 A. M. bei 22 V und 0,63 A aufgefangenes Gas für Sauerstoff $35{,}6\,\%$ und für Äthan $20{,}7\,\%$ im oben gebrauchten Sinne ergab.

Die Anodenflüssigkeit hatte die Farbe des Ferriacetats angenommen; sie, wie auch der am Boden der Thonzelle befindliche Niederschlag (ohne Zweifel ein basisches Ferriacetat) gab mit Salzsäure eine klare gelbe Lösung ohne Chlorentwicklung. — Neben Ferrisalz war übrigens selbstverständlich immer noch viel Ferrosalz nachzuweisen.

Bemerkungen zu Gruppe II.

Das Verhalten der Acetate dieser Gruppe bei der Electrolyse scheint leicht verständlich (das Chromiacetat mag dabei zunächst ausgenommen sein):

Solange die Anionen Gelegenheit finden, sich einfach anzulagern, bleibt diese Reaktion die bevorzugte, ja einzige. Allmählich jedoch nimmt die Menge derjenigen Moleküle, an die eine Anlagerung möglich ist, in der Nähe der Anode mehr und mehr ab, und zwar um so rascher, je kleiner die Anodenoberfläche ist; es kommen Jonen an, die sich nicht mehr anlagern können: diese sind gezwungen, untereinander oder mit Wasser zu reagieren, d. h. Äthan und Kohlensäure oder Sauerstoff zu bilden. Dabei werden sie sich verhalten, wie Jonen verdünnter Lösungen der Gruppe I.

Dass bei Ferroacetat die Sauerstoffbildung eine so intensive war, wurde wohl durch hohe Spannung und geringe Stromdichte mitveranlasst im selben Sinne, wie dies bei Aluminiumacetat ausgesprochen worden ist.

Gruppe III.

Acetate von Metallen wechselnder und wenig beständiger höherer Valenz.

Cobalt-Acetat.

Das Salz enthielt etwas Nickel; im Übrigen war es rein. Seine wässerige Lösung reagierte schwach alkalisch.

a) In wässeriger Lösung.

Versuch I.

Die gesättigte wässerige Lösung wurde zu Anode und Kathode gegeben.

Apparat: Thonzelle und Becherglas; Eiswasserkühlung.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 30 qcm wirkender Oberfläche.

Spannung 10 V. Stromstärke durchschnittlich 1,4 A.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Gasentwicklung fand sofort statt; sie war stetig, doch, verglichen mit derjenigen bei Gruppe 1, schwach. Das Gas verhielt sich in allen Stadien der Electrolyse gegen einen glimmenden Spahn wie Sauerstoff; durch die Absorptionsflüssigkeit wurde es bis auf einen kleinen Rest aufgenommen, von welch letzterem Brennbarkeit nicht mehr nachzuweisen war.

Drei Gasmessungen ergaben ziemlich übereinstimmend, dass 55,5% des Stromes zur Sauerstoffbildung verwendet waren.

An Kohlensäure hatten sich in rund $2^1/_2$ A. St. 0,05 Gramm gebildet.

Die Anodenflüssigkeit reagierte intensiv sauer und roch stechend nach Essigsäure. Sie war tief dunkelgrün und undurchsichtig, beim Verdünnen erwies sie sich als völlig klar. — Beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure trat unter starker Chlorentwicklung Blaufärbung ein; mit Natronlauge entstand ein schwarzbrauner Niederschlag.

Der gebildete höherwertige Körper ist auffallend beständig: erst nach ziemlich langem Kochen trat Gelbbraunfärbung ein, schliesslich schied sich braunschwarzes Kobalthydroxyd ab und die überstehende Flüssigkeit war rosa gefärbt. — Beim Stehen im Eisschrank war die Lösung nach 6 Wochen noch scheinbar unverändert. Und eine andere, von den Vorversuchen stammende, Kaliumacetat und wenig Wasser enthaltende Lösung war, anfangs in der Kälte, später bei gewöhnlicher Temperatur etwa 4 Monate lang aufbewahrt worden, ohne dass sie ihre Farbe veränderte; beim Verdünnen zeigte sie sich klar und dunkelgrün.

---

b) In Eisessig-Lösung.

Versuch II.

Eine heiss gesättigte Lösung des Salzes in Eisessig wurde zwischen Platinelectroden unter Anwendung einer

Thonzelle bei 70° electrolysiert. Mit 24 V wurde eine Stromstärke von 0,2 A erreicht, die allmählich abnahm; der Versuch dauerte etwa $2^1/_2$ A. M. Dabei war eine äusserst schwache Gasentwicklung zu bemerken.

Die Anodenflüssigkeit war dunkelgrün und klar.

Versuch III.

Um bessere Leitfähigkeit zu erzielen, wurde zur Anode folgende Lösung gegeben: Kobaltacetat 5%. Natriumacetat 3%. Eisessig 25%. — Zur Kathode: Natriumacetat 7,5. Eisessig 22,5.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 30 qcm wirkender Oberfläche, beide durch Thonzelle getrennt; das Becherglas stand in Wasser von 70—80°.

Mit 14 V wurde ein Strom von 1,4 A erhalten, allmählich nahm der Strom ab und betrug schliesslich noch 0,6 A. Der Versuch dauerte etwa 90 A. M.

Die Anodenflüssigkeit war tief dunkelgrün und undurchsichtig, sie filtrierte jedoch ohne Rückstand und war beim Verdünnen mit Wasser völlig klar.

Es wurde versucht, aus dieser Lösung das gebildete höherwertige Kobaltsalz abzuscheiden und zwar auf folgende Weise:

1. a) Eine Probe wurde in den Eisschrank gestellt.
   b) Einer Probe wurde etwas Wasser zugefügt und dieselbe dann auch in den Eisschrank gebracht.
   Nach Verlauf von 6 Wochen hatte sich jedoch keinerlei Abscheidung gebildet; die Flüssigkeiten schienen völlig unverändert.
2. Ein Teil der Anodenflüssigkeit wurde im Porzellantiegel über freier Flamme eingeengt: es hinterblieb ein dicker, fast schwarzer Brei, der in Wasser völlig klar löslich war; nach eintägigem Stehen im Exsiccator war er zu einer festen, tiefschwarzgrünen Masse geworden, die nicht hygroskopisch war, aber völlig muschelige Struktur besass.

3. Ein Teil des unter 2) erhaltenen Breis wurde in wenig Alkohol aufgenommen und nun
   a) Äther
   b) Chloroform
   c) Aceton
   zugegeben; es entstanden wenig charakteristische, flockige Niederschläge, die nach Verdunsten der Flüssigkeit sofort zerflossen.
4. Die festgewordene Masse 2) wurde zusammen mit Kaliumacetat in möglichst wenig Eisessig gelöst, die Lösung in eine Kältemischung (— 12°) gestellt und, nachdem etwas fester Eisessig zugegeben war, etwa eine halbe Stunde lang unter häufigem Schütteln darin stehen gelassen: es krystallisierte weder der Eisessig, noch das Salz.

Bei einem anderen Versuche wurde eine ziemlich concentrierte wässerige Lösung des Salzes zusammen mit Kaliumacetat über Schwefelsäure aufbewahrt: das Kaliumacetat krystallisierte jedoch für sich aus.

Der Versuch, der noch am ehesten Erfolg versprochen hätte, nemlich langes Stehenlassen der Eisessig-Lösung in Winterkälte, konnte aus äussern Gründen nicht angestellt werden.

Nachdem es so nicht gelungen war, das gebildete höherwertige Kobaltsalz zu isolieren, sollte wenigstens die Wertigkeit desselben bestimmt werden.

Versuch IV.

Die zu Anfang des Versuchs III ausgeführte Electrolyse wurde wiederholt, so zwar, dass bei einer von 12 V nach und nach auf 24 V gesteigerten Spannung die dreifache der berechneten Strommenge durch die Flüssigkeit geschickt wurde. Dabei nahm die anfangs sehr geringe Gasentwicklung mehr und mehr zu, d. h. die Bildung von Äthan und Kohlensäure wurde offenbar immer reichlicher. Dieser Umstand,

sowie die Erklärung, die man sich für das Auftreten von Sauerstoff in Versuch I ohne Zweifel geben muss, liessen von vorneherein befürchten, dass sich überhaupt nicht alles Kobalt in die höherwertige Form überführen lasse.

Nach Beendigung der Electrolyse wurde die Anodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt.

In 10 bezw. 20 ccm wurde das Kobalt bestimmt durch Fällen mit Ätzkali, Glühen im Wasserstoffstrom, Auswaschen des Metalls und nochmaliges Glühen im Wasserstoffstrom. Gefunden wurde:

in 10 ccm Flüssigkeit 0,0505 gr Kobalt
in 20 ccm „ 0,1000 „ „

Viermal je 10 ccm der verdünnten Anodenflüssigkeit wurden zur Titration verwendet. — Diese wurde in folgender Weise ausgeführt: Kaliumpermanganatlösung wurde zunächst gegen eine Lösung von Mohrschem Salz eingestellt, deren Gehalt bekannt war. Zu den 10 ccm Kobaltsalzlösung wurde ein gemessenes überschüssiges Volum der Ferrosalzlösung gegeben; die Umsetzung:

$$(CH_3\,COO)_3\overset{III}{Co} + SO_4\overset{II}{Fe} = (CH_3\,COO)_3\overset{III}{Fe} + SO_4\overset{II}{Co}$$

vollzieht sich momentan. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das überschüssige Mohr'sche Salz mit Kaliumpermanganat zurücktitriert; trotz der Färbung des Kobaltosalzes liess sich das Ende der Reaktion scharf bestimmen, wenn man das Becherglas unter Umschwenken gegen eine weisse Unterlage hielt. — Die 4 Titrationen ergaben übereinstimmend, dass in 10 ccm der Lösung 0,1027 gr $(CH_3\,COO)_3\overset{III}{Co}$ enthalten waren, entsprechend 0,0257 gr Kobalt.

Daraus folgt, dass — unter Zugrundelegung des Durchschnitts der beiden Metallbestimmungen — 51,2% des gesammten Kobalts in die dreiwertige Form übergegangen waren.

Obgleich es also nicht bewiesen werden konnte, so wird man doch annehmen müssen, dass der bei der Electrolyse gebildete, höherwertige, dunkelschwarzgrüne Körper Kobaltiacetat ist. Das Verhalten des Kobaltoacetats bei der Electrolyse wird dann durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Co} + CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Co}$$

Ein Teil des gebildeten Kobaltisalzes zerfällt jedoch sofort wieder:

$$2(CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Co} + H_2\,O = 2(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Co} + 2\,CH_3\,COOH + O.$$

Man sieht, dass gleich zu Anfang der Electrolyse Sauerstoffentwicklung stattfinden kann; und man sieht auch, dass der Zeitpunkt, von dem an die Anionen nur noch wenige Kobaltosalzmoleküle treffen, weit später eintritt, als bei Gruppe II, dass also zu Äthan- und Kohlensäurebildung nur in untergeordnetem Masse Gelegenheit geboten ist.

Dass Kobaltiacetat beim Kochen seiner wässerigen Lösung nach der Gleichung zerfällt:

$$(CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Co} + 3\,H_2\,O = 3\,CH_3\,COOH + \overset{III}{Co}\,(OH)_3$$

ist dabei leicht verständlich: denn die Kobaltisalzmoleküle treffen unter diesen Bedingungen auf viel zahlreichere Wassermoleküle, als dies während der Electrolyse in der Nähe der Anode der Fall ist.

Nickel-Acetat.

Das Salz enthielt Kobalt, im Ubrigen war es rein. Seine wässerige Lösung reagierte alkalisch.

Electrolysiert wurde eine Lösung von 26 Teilen Acetat in 100 Teilen Wasser (äquivalent der in Gruppe I verwendeten Natriumacetatlösung).

Der Apparat bestand aus Becherglas und Thonzelle, wie bei Gruppe I, das Becherglas stand in Eiswasser.

Anode und Kathode Platinbleche von je etwa 30 qcm wirkender Oberfläche.

Spannung: 16 V. Stromstärke von 1,4 A allmählich zurückgehend bis 0,85 A.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Es fand sofort stetige, doch schwache Gasentwicklung statt; das Gas erwies sich in allen Stadien der Electrolyse als Sauerstoff. 50,1 ccm wurden bis auf 1,5 ccm absorbiert, von welch letzteren Brennbarkeit nicht mehr nachzuweisen war. Der zur Sauerstoffbildung verwendete Stromanteil betrug im Durchschnitt von 4 Messungen 66,8%.

In rund 2,2 A. St. hatten sich 0,2215 gr. Kohlensäure gebildet.

Der Anodenraum roch kräftig nach Ozon. Die Anodenflüssigkeit reagierte sauer, sie war tief schwarz-dunkelgrün gefärbt; beim Erwärmen wurde sie unter Gasentwicklung heller; (die nun noch bleibende, ziemlich beständige Dunkelfärbung rührte offenbar von Kobaltiacetat her); Natronlauge erzeugte in der Anodenflüssigkeit nur einen dunkler gefärbten, jedoch immer noch grünen Niederschlag.

Auch durch ziemlich lange fortgesetzte Electrolyse einer mit Natriumacetat versetzten Nickelacetatlösung, wobei die kräftige Ozonentwicklung auffiel, konnte keine Anodenflüssigkeit erhalten werden, die durch Natronlauge schwarz gefällt worden wäre.

Electrolysieren einer Lösung von Natriumacetat und Nickelacetat in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur bot, wie zu erwarten war, keinen Vorteil.

Kobaltisalzlösung, mit Nickelacetat unter den verschiedensten Bedingungen gekocht, gab nie unter Gasentwicklung Hellerfärbung, sondern stets nach intensivem Kochen Braunfärbung. Der Zerfall eines Teils der Anodenflüssigkeit unter

Gasentwicklung, wie auch das stetige Auftreten von Sauerstoff bei der Electrolyse lassen sich am einfachsten und ungezwungensten, analog Kobaltacetat, folgendermassen erklären:

Bei der Electrolyse des Nickelacetats entsteht zunächst Niccoliacetat:

$$(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Ni} + CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Ni}$$

Dies zerfällt jedoch zum grössten Teil sofort wieder:

$$2\,(CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Ni} + H_2\,O = 2\,(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Ni} + 2\,CH_3\,COOH + O.$$

Dass man durch Electrolyse einer Lösung von Kobalt- bezw. Nickelacetat in reinem, wasserfreien Eisessig unter sehr kräftiger Kühlung zu fassbaren Produkten gelangen kann, ist, zumal bei Kobalt, wahrscheinlich; dazu sind aber ganz bedeutende Spannungen nötig, wie sie für diese Arbeit nicht zu Gebote standen.

Mangan-Acetat.

Das Salz war rein, seine Reaktion alkalisch.

a) In wässeriger Lösung.

Verwendet wurde die kalt gesättigte Lösung.

Versuch I.

Apparat: Thonzelle und Becherglas wie bei Gruppe I. Eiswasserkühlung.

Anode: Platinblech von 52,8 qcm Oberfläche; Kathode: Kupferdraht von 60,3 qcm Oberfläche.

Spannung: 12 V. Stromstärke ziemlich constant 1,2 A.

Da anfangs die Anodenflüssigkeit ziemlich stark schäumte, war die Versuchsordnung: Zelle — Kugelapparat mit etwas Wasser. — Kaliapparat — Auffangbürette.

Das gleich zu Beginn der Electrolyse in anhaltendem Strom auftretende Gas war Sauerstoff; 44,4 ccm einer Messung wurden bis auf 1,8 ccm absorbiert, von letzteren war Brennbarkeit nicht mehr nachzuweisen.

Mit Gasmessungen wurde erst geraume Zeit nach Beginn der Electrolyse begonnen; berechnete man stets die ganze Gasmenge als Sauerstoff, so ergab sich in 9 Messungen eine von 79,2 gleichmässig bis 60,2 % abfallende Ausbeute, deren Durchschnitt 69,8 % betrug.

In rund 4 A. St. hatte der Kaliapparat um 0,2075 gr zugenommen; die Zahl ist allerdings wegen des vorgeschalteten Wassers etwas zu niedrig.

Über das Verhalten der Anodenflüssigkeit soll unten Näheres ausgeführt werden.

Versuch II.

Anode: Platindraht von 1 qcm Oberfläche; zwischen Zelle und Kaliapparat kein Wasser, sonst alles wie bei Versuch I.

Spannung: 18, später 20 V. Stromstärke 1 A, später abfallend bis 0,65 A.

Sauerstoffentwicklung fand sofort statt; 4 Messungen ergaben in dem in Versuch I gebrauchten Sinne eine von 49,2 bis 23,8 % abfallende Sauerstoffausbeute; Durchschnitt = 37,7 %.

15,4 ccm Gas der Messung 4) enthielten 3,6 ccm brennbares Gas; bei dieser Gasprobe speziell waren 2,8 % des Stromes zur Äthan-, 18,2 % zur Sauerstoffbildung verwendet werden.

An Kohlensäure waren in rund 110 A. M. 0,516 gr gebildet, was einer Ausbeute von 17,9 % entspricht.

Der Befund an der Anode war nach beiden Versuchen der folgende:

An der Anode hatte sich ein braunschwarzer Beschlag gebildet. — Die Flüssigkeit reagierte intensiv sauer und roch stark nach Essigsäure; sie war tief dunkelbraun gefärbt und undurchsichtig. Beim filtrieren hinterblieb ein dunkelbrauner Rückstand; die zweimal filtrierte Flüssigkeit

erwies sich in dünner Schicht wie bei starkem Verdünnen als völlig klar. Sie zeigte folgendes Verhalten:

1. Nach 20stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich zwar wieder ein dunkelbrauner Niederschlag abgeschieden, aber die nochmals filtrierte Lösung war tief dunkelbraun und in dünner Schicht klar.
2. a) Natronlauge, b) Soda, c) Chlorammonium und Ammoniak erzeugten sofort einen braunen flockigen Niederschlag.
3. Schwefelwasserstoff entfärbte die Lösung unter Schwefelabscheidung.
4. Verdünnte Schwefelsäure färbte die verdünnte klarbraune Flüssigkeit erst hell, nach ganz kurzer Zeit jedoch trat reichliche Trübung ein und Abscheidung eines braunen Niederschlages.

   Die Flüssigkeit gab ferner die von Christensen [1]) für eine Lösung von Manganiacetat in Eisessig angegebenen Reaktionen. Als charakteristisch seien folgende erwähnt:
5. Concentrierte Schwefelsäure erzeugt zunächst eine schön violette Färbung; nach einigem Stehen verschwindet diese, indem sich ein gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag absetzt.
6. Orthophosphorsäure färbt zunächst prächtig amethystrot; bald entsteht ein lichtgrünlichgrauer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Kochen mit concentrierter Salzsäure sich allmöglich mit brauner Farbe löst, welche Lösung unter Chlorentwicklung alsbald farblos wird. Salpetersäure greift den getrockneten Niederschlag selbst in der Hitze nicht an. Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit prachtvoll dunkelrotblauer Farbe, nach 24stündigem Stehen hat sich ein Niederschlag von kleinen, dunkeln Krystallen gebildet.

[1]) J. pr. [2] 28. S. 15 ff.

7. Giesst man die klare Anodenflüssigkeit vorsichtig in concentrierte Natriumpyrophosphatlösung, so dass letztere im Überschuss bleibt, so entsteht eine rot gefärbte Lösung, die beim Kochen oder längeren Stehen einen rötlichen Niederschlag abscheidet.
8. Indigolösung wird entfärbt.

---

b) In Eisessig-Lösung.

Versuch III.

Eisessig wurde heiss mit Manganacetat gesättigt, nach 12stündigem Stehen die farblose Lösung vom auskrystallisierten Salz abgegossen und zu Anode und Kathode gegeben.

Anode: Platinblech von 52,8 qcm, Kathode Kupferdraht von 60,3 qcm Oberfläche, beide durch Thonzelle getrennt; Eiswasserkühlung.

Anordnung: Zelle — Kaliapparat — Auffangbürette.

Mit 32 V Spannung wurde anfänglich ein Strom von 0,2 A erhalten, bald jedoch zeigte das Amperemeter keinen Ausschlag mehr.

Zu Beginn der Electrolyse strichen vereinzelte Gasbläschen durch die Kalilauge, nach kurzer Zeit hörte die Gasentwicklung ganz auf.

Die Anode war frei, die Anodenflüssigkeit braun gefärbt und klar, sie gab die oben angeführten Manganiacetat-Reaktionen.

Versuch IV.

Mit einer heiss gesättigten Lösung wurde Versuch III in der Weise wiederholt, dass das Becherglas in Wasser von 75° stand.

Bei 28 V Spannung betrug die Stromstärke anfangs 1,2 A, dieselbe gieng langsam zurück, nach 50 Minuten war sie bis 0,5 A gesunken. Nun wurde mit 32 V weiter electrolysiert, aber auch so zeigte das Amperemeter bald nur 0,5 und schliesslich noch 0,2 A.

Es wurde nur Eine Gasmessung gemacht (Dauer 31 Minuten); das aufgefangene Gas musste den Umständen nach noch lufthaltig sein, immerhin bestand es ungefähr zur Hälfte aus Sauerstoff, der Rest war nicht brennbar. — Die Gasausbeute, auf Sauerstoff berechnet, betrug 31,4%.

Kohlensäure waren 0,0605 gr in rund 0,8 A. St. gebildet, was einer Ausbeute von 4,6% entspricht.

Die Anode war frei, die Anodenflüssigkeit tiefdunkelbraun und undurchsichtig, beim Verdünnen jedoch klar. Sie filtrierte ohne Rückstand, das Filtrat wurde in den Eisschrank gebracht.

Versuch V.

Zur Erzielung besserer Leitfähigkeit wurde Versuch IV wiederholt mit einer Anodenflüssigkeit, die in 90 Teilen Eisessig 5 Teile Natriumacetat enthielt und mit Manganoacetat heiss gesättigt war, und mit einer ebenfalls mit Natriumacetat versetzten Manganoacetat-Eisessiglösung als Kathodenflüssigkeit.

Dabei wurde mit 20 V anfangs ein Strom von 1,5 A erreicht, der nach etwa 2 Stunden noch 0,5 A betrug; die Electrolyse wurde mit 32 V fortgesetzt, bis das Amperemeter schliesslich noch 0,25 A anzeigte. Der Versuch dauerte etwa $2^1/_2$ A. St.

Anode und Anodenflüssigkeit zeigten genau denselben Befund, wie nach Versuch IV. Die Anodenflüssigkeit wurde ebenfalls in den Eisschrank gestellt.

Nach eintägigem Stehen im Eisschrank hatte sich aus beiden Flüssigkeiten (Vers. IV u. V) ein reichlicher brauner, fast amorph aussehender Niederschlag abgeschieden. Die beiden Niederschläge wurden abgesaugt, dann in wenig Eisessig gelöst, die Lösungen nach Christensen's Vorschrift mit etwas Wasser versetzt und zur Krystallisation in den Eisschrank gestellt. — Es schieden sich bald kleine dunkle

Krystalle ab, schliesslich war der über dem sehr reichlichen Niederschlag stehende Eisessig fast farblos. — Die abgesaugten Niederschläge besassen eine zimmtbraune Farbe und erwiesen sich unter dem Mikroskop übereinstimmend als aus kleinen bräunlichgelben, ungefähr rechteckigen länglichen Täfelchen bestehend. Ihre Lösung in Eisessig gab die von Christensen angeführten, oben zum Teil erwähnten Reaktionen des Manganiacetats.

Die Niederschläge wurden nun vereinigt, dann, wie Christensen angiebt, mit wenig Eisessig nachgewaschen und zur Entfernung der Essigsäure in einem Exsiccator über festem Ätzkali aufbewahrt. Nach 4 Wochen war der Essigsäuregeruch verschwunden. Das Salz zeigte sich äusserlich unverändert, unter dem Mikroskop liessen sich allerdings da und dort schwärzliche Einlagerungen in den gelben Krystallen erkennen.

Der getrocknete Körper gab alle von Christensen (l. c. Seite 17) für festes Manganiacetat angegebenen Reaktionen, von denen einige erwähnt sein mögen:

1. beim Schütteln mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Bildung eines schwarzbraunen Niederschlags.
2. Das mit krystallisierter Oxalsäure vermischte Salz löst sich in Wasser mit brauner Farbe; beim Erhitzen bildet sich unter Kohlensäureentwicklung Manganosalz; durch Ammoniak wird die Lösung gefällt.
3. In Weinsäurelösung löst sich das Manganiacetat klar mit tiefbrauner Farbe; die Lösung wird beim Kochen reduziert, durch überschüssiges Ammoniak dagegen nicht gefällt.

Die Identität des bei der Electrolyse von Manganoacetat entstehenden Körpers mit Manganiacetat ist somit bewiesen. — Die electrochemische Darstellung des Manganiacetats gestaltet sich in der That weit einfacher, als diejenige auf rein chemischem Wege.

Eine Erklärung der Vorgänge bei der Electrolyse ist bei Manganoacetat nicht so einfach zu finden, wie bei Kobalt- oder Nickelacetat.

Uberlegt man zunächst rein theoretisch, so führt das Beispiel des Bleiacetats und das stets geäusserte Anlagerungsbestreben der Anionen zu der Annahme der primären Bildung von Mangantetracetat, aus dem erst secundär Mangantriacetat entstände. — Umgekehrt kann man geltend machen, dass bei Mangan im Gegensatz zu Blei eben gerade eine dreiwertige Form existiert, und dass die Jonen diese dreiwertige Form, die ja sicher beständiger ist, als ein Mangantetracetat, bilden, so lange sie Gelegenheit dazu haben. — Dass secundär aus dem Triacetat ein Tetracetat entstehe, bleibt dabei nicht ausgeschlossen.

Die praktischen Ergebnisse liefern in dieser Frage keine bestimmte Entscheidung. Aus Versuch IV folgt immerhin die Unwahrscheinlichkeit der ersten Annahme:

Dort wurde nemlich gefunden, dass rund 30% des Stromes zur Bildung von Sauerstoff verwendet worden seien; in der Anodenflüssigkeit hatte sich irgend eine Hydroxydverbindung des Mangans nicht abgeschieden, die Gegenwart eines Mangantetracetats war durch nichts auch nur angedeutet: vierwertiges Mangan war also am Schluss der Electrolyse jedenfalls nicht mehr im Anodenraum. Nun müssten bei quantitativem Verlaufe der Reaktionen:

1. $(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Mn} + 2\,CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_4\,\overset{IV}{Mn}$

2. $(CH_3COO)_4\,\overset{IV}{Mn} + H_2O = (CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Mn} + CH_3\,COOH + (OH)$

50% der Stromeleistung als Sauerstoff erscheinen, und falls ein Teil der Anionen mit Wasser unter Sauerstoffbildung oder mit andern Anionen unter Äthan- und Kohlensäurebildung reagieren würde, so müsste die prozentische Ausbeute dadurch nur gesteigert werden, ganz zu schweigen von der als wahrscheinlich anzunehmenden Sauerstoffentwicklung aus Manganiacetat selbst. — Es wäre diese Überlegung ein

direkter Beweis gegen die erste Annahme, wenn nicht die Möglichkeit der Oxydation eines grossen Teils der Anionen zu Kohlensäure[1]) oder eines sonstigen complizierten Zerfalls derselben bestände. So wenig wahrscheinlich das Letztere ist, ebenso wenig wahrscheinlich ist die primäre Bildung des Tetracetats.

Bei der Electrolyse des Manganacetats wird also analog wie bei Kobalt- und Nickelacetat zunächst folgende Reaktion stattfinden:

$$(CH_3\,COO)_2\,\overset{II}{Mn} + CH_3\,COO = (CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Mn},$$

gleichzeitig tritt ein teilweiser Zerfall des gebildeten Manganiacetats ein:

a) $(CH_3COO)_3\,\overset{III}{Mn} + H_2O = (CH_3COO)_2\,\overset{II}{Mn} + CH_3COOH + (OH)$

beziehungsweise

b) $(CH_3\,COO)_3\,\overset{III}{Mn} + 3H_2\,O = 3\,CH_3\,COOH + Mn\,(OH)_3$.

Die Abnahme der Menge des freiwerdenden Sauerstoffs im Verlaufe der Electrolyse (Vers. I u. II) kann man sich erklären aus einem zunehmendem, durch einmal gebildetes Hydroxyd begünstigten Zerfall des Manganiacetats im Sinne der Gleichung b. — Auch durch zunehmenden Verbrauch der Anionen im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3COO)_3\,\overset{III}{Mn} + CH_3\,COO + 4\,H_2\,O = (CH_3\,COO)_4\,\overset{IV}{Mn} + 4\,H_2O$$
$$= Mn\,(OH)_4 + 4\,CH_3\,COOH$$

wäre die Abnahme der Gasentwicklung erklärt.

Da in Versuch I an den glatten, senkrechten Flächen des Platinblechs verhältnismässig mehr Stellen von Beschlag frei blieben, als an dem spiralig gewundenen Platindraht des Versuches II, und da die zuletzt genannte Reaktion bei

---

[1]) Eine Kohlensäuremenge, zu deren Bildung nach der Gleichung:

$$2\,CH_3\,COO = C_2\,H_6 + 2\,CO_2$$

4,6% des Stromes nötig sind, würde, wenn sie aus:

$$8\,CH_3\,COO + 4\,H_2\,O = 7\,CH_3\,COOH + 2\,H_2\,O + 2\,CO_2$$

entstünde, 18,4% des Stroms zu ihrer Bildung bedürfen.

höherer Stromdichte in erhöhtem Masse eintreten würde, wird auch verständlich, warum bei höherer Stromdichte (Vers. II) weniger Sauerstoff entwickelt wird, als bei niedriger (Vers. I).

Dass endlich bei höherer Anoden-Stromdichte die Äthanbildung begünstigter ist (Vers. II), ist eigentlich selbstverständlich: je kleiner der Raum ist, auf dem dieselbe Zahl von Anionen ankommt, um so eher werden diese Gelegenheit haben, unter einander zu reagieren.

Die Resultate, welche diese Arbeit ergeben hat, lassen sich in grossen Zügen folgendermassen zusammenfassen:

Electrolysiert man — in nicht zu verdünnter wässeriger Lösung und bei nicht zu geringer Stromdichte — Acetate von Metallen constanter Valenz (Na, K, NH_4, Mg, Ca, Zn, Al) in der Kälte, so entstehen an der Anode als gasförmige Produkte in weitaus überwiegender Menge Äthan und Kohlensäure und zwar um so reichlicher, je höher die Stromdichte ist; den Gasen sind ausserdem geringe Mengen von Sauerstoff und von Estern (Methylacetat) beigemengt; bei Ca, Mg und auch K ensteht in nicht unbedeutenden Mengen Äthylen, während es sich bei Na, NH_4 und Zn nur in sehr untergeordnetem Masse bildet. — An der Anode entsteht, bei grösserer Oberfläche, ein eigentümlicher, vermutlich aus complizierten ketonartigen Körpern gebildeter Beschlag. — In der Anodenflüssigkeit findet sich stets ein oxydierender und ein eigentümlich stechend riechender Körper; vielleicht sind beide als Acetylsuperoxyd — wenigstens teilweise (Kaliumacetat Vers. IV) — identisch. Wegen ihres Gehaltes an Methylacetat gibt die Flüssigkeit mit Soda und Jod Jodoform. — Ausserdem enthält sie stets Ameisensäure.

Bei der Electrolyse in Siedehitze entsteht als gasförmiges Produkt fast nur Sauerstoff neben wenig Kohlensäure und sehr wenig Äthan; die Bildung von Äthylen, Methylacetat

und Ameisensäure tritt stark zurück, die andern Körper sind überhaupt nicht nachzuweisen.

Electrolysiert man Acetate von Metallen, die einer höheren Valenz fähig sind, so geht das Metall in die höhere Valenz über; dieser Übergang erfolgt im Allgemeinen durch Anlagerung des Anions an das ursprüngliche Metallacetat, wie dies bei Pb, Fe und Mn bewiesen, bei Ag, Co und Ni in hohem Grade wahrscheinlich ist, während allerdings das Verhalten des Chroms sich auf diese Weise nicht erklären lässt. — Diese Anlagerung des Anions bezw. seine Verwendung zur Überführung des Metalls in die höhere Valenz vollzieht sich anfangs quantitativ; erst in späteren Phasen der Electrolyse zerfällt ein Teil der Anionen, der keine Gelegenheit zur Anlagerung mehr findet, indem er Äthan und Kohlensäure bezw. aus Wasser Sauerstoff bildet.

Sofern das Metall die höhere Valenz beibehält (Ag als $Ag\,O$; Pb als $(CH_3\,COO)_4\,Pb$ bezw. $Pb\,O_2$; Cr als $Cr\,O_3$; Fe als $(CH_3\,COO)_3\,Fe$), findet daher lange Zeit an der Anode eine Gasentwicklung überhaupt nicht statt.

Sofern dagegen das Metall die erlangte höhere Valenz (Co als $(CH_3\,COO)_3\,Co$; Ni als $(CH_3\,COO)_3\,Ni$; Mn als $(CH_3\,COO)_3\,Mn$) wieder teilweise verliert, tritt gleich zu Beginn der Electrolyse an der Anode Gas und zwar Sauerstoff auf.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen auf Veranlassung und mit Unterstützung des Herrn Professor Dr. K. Elbs.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das liebenswürdige Interesse und die anregende Förderung, die er dieser Arbeit stets angedeihen liess, auch an dieser Stelle herzlichen und aufrichtigen Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Geboren am 11. März 1870 zu Isny Ob./Amts Wangen, Donaukreis, Württemberg, als Sohn des dortigen Apothekers Ludwig Bauer, evangelischer Confession, besuchte ich vom Frühjahr 1876 bis Frühjahr 1878 die Elementarschule, von da ab bis Herbst 1883 die Lateinschule meiner Vaterstadt.

Im Herbst 1883 trat ich in Untersecunda des Gymnasiums zu Ravensburg ein und erhielt an derselben Anstalt im Sommer 1887 das Zeugnis der Reife.

Nach zweijähriger Lehrzeit, welche ich in der Apotheke meines Vaters verbrachte, bestand ich im Herbst 1889 das Gehilfenexamen zu Stuttgart.

Von der vorgeschriebenen dreijährigen Conditionszeit verbrachte ich ein halbes Jahr in der väterlichen Apotheke, war dann ein Jahr lang in Baden bei Zürich, ein halbes Jahr in Bex-les-bains (Kanton Waadt) und zuletzt ein Jahr in Frankfurt a. M. als Gehilfe thätig.

Im W.-S. 1892 bezog ich die Universität München, bestand dort zu Beginn des S.-S. 1894 des pharmazeutische Staatsexamen, widmete mich an derselben Hochschule S.-S. 1894 und W.-S. 1894/95 weiter dem Studium der Naturwissenschaften und bin seit S.-S. 1895 an hiesiger Universität.